UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

84. BAND, 1. HEFT
MIT 38 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. FEBRUAR 1953)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1953

AL
h. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
26. II., 12. III., 23. IV., 7. V., 11. und 25. VI. 1953

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Abbildungen und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur; die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

84. Band / 1. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Bauer, E., H. Nowotny und **A. Stempfl.** Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber. (Kurze Mitt.) 211

Ebert, L. und **F. Kohler.** Zur Kenntnis des Henryschen Gesetzes 181

Gutmann, V. und **S. Aftalion-Hinl.** Zur Kenntnis des Vanadinoxytrichlorids. (Kurze Mitt.) 207

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal—Silizium.

Von

H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk-Plansee-G. m. b. H. in Reutte/Tirol.

(*Eingelangt am 27. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.*)

Bei der röntgenographischen Untersuchung des Systems Tantal—Silizium werden nachstehende intermediäre Kristallarten gefunden:

$Ta_{4,5+0,5}Si$ kristallisiert mit den Gitterkonstanten: $a = 6{,}09_3$; $c = 4{,}90_9\ kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}806$ im D 0_{19}-Typ.

Ta_2Si ist mit der C 16-Struktur isotyp. $a = 6{,}14_5$; $c = 5{,}02_9\ kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}818$.

Ta_5Si_3 hat D 8_8-Struktur mit den Gitterkonstanten: $a = 7{,}45_9$; $c = 5{,}21_5\ kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}699$. Diese Phase ist vermutlich dimorph. Die Hochtemperaturstruktur wurde noch nicht aufgeklärt.

Die Struktur von $TaSi_2$ kann bestätigt werden. Tantal löst unter Gitteraufweitung weniger als 0,2% Si bei 1800° C. Silizium vermag kein Tantal in fester Lösung aufzunehmen.

Die Tantalsilizide zeigen wie die Silizide des Molybdäns[1] und Wolframs[2] einige sehr bemerkenswerte physikalische und technische Eigenschaften. Ihre Schmelzpunkte liegen durchwegs über 2000° C; damit geht eine verhältnismäßig hohe Härte einher. Besonders auffallend ist ferner die Beständigkeit gegenüber Zunderangriff bei hohen Temperaturen.

Eine Aufklärung des Systems Tantal—Silizium bezüglich Aufbau und Struktur war daher erwünscht. So haben *L. Brewer, A. W. Searcy, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*[3] Untersuchungen an Tantal—Silizium-

[1] *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, Z. Metallkunde **43**, 101 (1952).
[2] *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Gallistl*, Z. Metallkunde **43**, 284 (1952).
[3] *L. Brewer, A. W. Searcy, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 291 (1950).

Proben angestellt, die unter Argon im Hochfrequenzofen gesintert waren. Sie fanden dabei folgende intermediäre Phasen: $TaSi_{0,2}$, $TaSi_{0,4}$, $TaSi_{0,6}$ sowie das bereits länger bekannte Disilizid $TaSi_2$, dessen Struktur von *H. J. Wallbaum*[4] ermittelt wurde. Zwischen diesen Silizidphasen wird jeweils das Bestehen von Eutektika vermutet.

Die Herstellung der Tantal—Silizium-Proben.

Als Ausgangsmaterial dienten reinstes Tantal (Fansteel Metallurgical Corp., Chicago) in Form von Blechen und Siliziumpulver mit etwa 99% Si (Rest Fe). Die Tantalbleche wurden bei 1000 bis 1050° C unter Wasserstoff (30 bis 45 Min.) geglüht, wobei sie versprödeten und sodann in der üblichen Weise leicht gepulvert werden konnten. Nach Siebung der Pulver auf eine Korngröße unter 0,06 mm wurden die Ansätze mit Trichloräthylen in Hartmetall-Kugelmühlen gründlich vermahlen (3 bis 4 Stdn.) und bei 120° getrocknet. Die Mischungen wurden durch Drucksintern zur Reaktion gebracht und gleichzeitig zu kompakten Körpern verdichtet. Die Drucksinterung erfolgte in gleicher Weise, wie dies bei *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*[1] beschrieben ist. Die so erhaltenen Preßlinge erwiesen sich als weitgehend durchreagiert und wurden durch eine einheitliche 2stündige Temperung bei 1800° unter Wasserstoff sowie Niederschmelzen in einem Wolframrohr-Kurzschlußofen in ThO_2-Tiegelchen mit anschließendem Tempern bei 2300° (für niedrigschmelzende Proben bei 1950°) homogenisiert. Die chemische Analyse der Proben ergab gegenüber der Einwaage keinerlei Abweichungen. Die Kohlenstoffaufnahme war wegen der kurzen Dauer des Drucksintervorganges gering und blieb fast in allen Fällen unter 0,1%.

Strukturuntersuchung[5].

Durch Pulveraufnahmen wurden in bekannter Weise die einzelnen nachstehend beschriebenen Phasen identifiziert. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden in allen Fällen die α_1-Linien der Rückwärtsinterferenzen herangezogen.

Die α-Phase (Tantal-Mischkristall). Tantal löst bei 1800° in geringem Maße Silizium. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden Proben mit 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 und 2,0 Gew.-% Si durch Drucksinterung hergestellt und nach einer zweistündigen Temperung bei 1800° in Wasser abgeschreckt. Die Homogenitätsgrenze liegt bei dieser Temperatur unter 0,2 Gew.-% (1,3 At.-%). Eine schwache Gitteraufweitung bei der Mischkristallbildung ist feststellbar: von 3,30 auf $3{,}31_5\ kX \cdot E$.

Die Phase $Ta_{4,5 \pm 0,5}Si$. In den Proben mit 2,5; 3,0 und 3,7 Gew.-% Si tritt als erste intermediäre Kristallart $Ta_{4,5}Si$ auf. Ein ausgedehnter Homogenitätsbereich besteht nicht, so daß unser Befund in bezug auf Zusammensetzung mit dem von *L. Brewer* und Mitarbeiter[3] weitgehend

[4] *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkunde **33**, 378 (1941).

[5] Weitere Ergebnisse über das System Tantal—Silizium demnächst in Z. Metallkunde.

übereinstimmt. Diese Phase schmilzt vermutlich kongruent und besitzt ein zum A 3-Typ nahe verwandtes Gitter. In Anlehnung an die möglichen Überstrukturtypen wurde eine Zuordnung entsprechend dem D 0_{19}-Gitter bei Verdopplung einer Achse für eine Formel $Ta_3(Ta_{0,28}Si_{0,72})$, also mit teilweiser statistischer Verteilung ähnlich wie bei $Mn_{3,7}Sn$[6] versucht. Die Indizierung gelingt auch tatsächlich mit einer hexagonalen Elementarzelle mit den Abmessungen: $a = 2\,a' = 6{,}09_3$; $c = 4{,}90_9\ k\,X \cdot E$; $c/a' = 1{,}612$. Einige im Diagramm verbleibende schwache Interferenzen dürften Verunreinigungen zuzuschreiben sein. Eine überschlägige Intensitätsrechnung zeigt, daß der Ni_3Ti-Typ gemäß einer zusätzlichen c-Achse Verdopplung ausscheidet. In Tabelle 1 sind die Intensitäten für eine Zusammensetzung Ta_5Si bei Annahme des Idealparameters ($x = 0{,}833$) gerechnet. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist befriedigend, aber nicht vollkommen. Zur genauen Parameterfestlegung wurden die Reflexe $(10\bar{1}2)$, $(21\bar{3}0)$, $(11\bar{2}2)$ und $(21\bar{3}1)$ benützt. Es ergibt sich daraus: $x = 0{,}826$. Jedenfalls liegt kein verzerrter A 3-Typ im Sinne einer Symmetrieerniedrigung vor, sondern eine hexagonale Überstruktur. Wie *K. Schubert*[7] kürzlich zeigte, existieren verschiedene Klassen solcher Abarten einfacher Strukturen, deren Stabilität mit der Bandvorstellung in engem Zusammenhang gebracht werden kann.

Die Phase Ta_2Si. Die auf die dichte Packung folgende Phase wurde aus den Proben mit 4,9; 5,8; 6,5 und 7,2 Gew.-% Si eindeutig als Ta_2Si ermittelt. Sie dürfte ebenfalls einen sehr kleinen Homogenitätsbereich haben. Bei dieser Zusammensetzung fanden *L. Brewer* und Mitarbeiter[3] zwar kein Silizid, doch kann man annehmen, daß deren Phase $TaSi_{0,4}$ mit unserem Ta_2Si identisch ist. Da sich die Kristallstruktur vollständig aufklären ließ, verdient aus kristallchemischen Gründen unsere Formel den Vorzug. Wie durch die Auswertung in der Tabelle 2 gezeigt, ist Ta_2Si mit der C 16-Struktur isotyp. Die Indizierung der Pulveraufnahme einer homogenen Legierung ergab eine tetragonale Zelle[8] mit:

$$a = 6{,}14_5,$$

$$c = 5{,}02_9\ k\,X \cdot E \text{ und } c/a = 0{,}81_8$$

sowie die Auslöschungen: $(h\,k\,l)$ nur mit $h + k + l = 2\,n$, $(h\,k\,0)$ nur mit $h + k = 2\,n$, $(h\,h\,l)$ nur mit $l = 2\,n$ und $(0\,k\,l)$ nur mit $k = 2\,n$ und $l = 2\,n$. Daraus folgt das charakteristische Raumsystem D_{4h}^{18} und mit der experimentell an Sinterproben bestimmten Dichte von

[6] *H. Nowotny* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **38**, 17 (1946).

[7] *K. Schubert*, Z. Metallkunde **43**, 262 (1952).

[8] Diese Abmessungen ergeben wie bei $MnSn_2$ eine pseudohexagonale Symmetrie: $a\sqrt{2} = c\sqrt{3}$. Für einen Parameter $x = 1/6$ wird dann im C 16-Typ die charakteristische Paarbildung zugunsten einer hexagonalen Wabenbildung aufgehoben.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantalsilizidphase $Ta_{4,5 \pm 0,5}Si$; Cu-Kα-Strahlung (für Ta_5Si und $x = 0{,}833$).

$(h\,k\,i\,l)$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(10\bar{1}0)$	21,28	—	7,5	—
(0001)	24,58	—	0	—
$(10\bar{1}1)$	45,86	45,7	19,0	schwach
$(11\bar{2}0)$	63,83	64,4	10,0	sehr schwach
$(20\bar{2}0)$	85,09	86,0	51,0	mittel
$(11\bar{2}1)$	88,41	—	0	—
(0002)	98,32	99,1	56,0	mittel
$(20\bar{2}1)$	109,7	110,3	215,0	sehr stark
$(10\bar{1}2)$	119,6	—	1,7	—
$(21\bar{3}0)$	148,9	150,2	1,3	sehr schwach
$(11\bar{2}2)$	162,2	160,3	4,3	sehr schwach
$(21\bar{3}1)$	173,5	173,5	5,9	äußerst schwach
$(20\bar{2}2)$	183,5	184,0	35,0	mittel
$(30\bar{3}0)$	191,9	—	1,7	—
$(30\bar{3}1)$	216,4	—	0	—
(0003)	221,3	—	0	—
$(10\bar{1}3)$	242,5	245,5	1,6	sehr schwach
$(21\bar{3}2)$	247,3		3,2	
$(22\bar{4}0)$	255,3	256,1	39,0	mittel
$(31\bar{4}0)$	276,6	—	0,5	—
$(22\bar{4}1)$	279,9	—	0	—
$(11\bar{2}3)$	285,1	—	0	—
$(30\bar{3}2)$	290,2	290,3	1,6	äußerst schwach
$(31\bar{4}1)$	301,4	301,4	2,3	äußerst schwach
$(20\bar{2}3)$	306,4	306,2	44,0	mittel
$(40\bar{4}0)$	340,4	339,7	6,2	sehr schwach
$(22\bar{4}2)$	353,7	353,8	47,0	mittel
$(40\bar{4}1)$	365,0	365,5	33,0	mittel
$(21\bar{3}3)$	370,2	—	1,8	—
$(31\bar{4}2)$	374,9	—	0,6	—
(0004)	393,3	394,3	6,6	sehr schwach
$(32\bar{5}0)$	404,3	411,5	0,3	äußerst schwach
$(30\bar{3}3)$	413,1		0	
$(10\bar{1}4)$	414,5		0,2	
$(32\bar{5}1)$	428,8	428,7	1,4	äußerst schwach
$(40\bar{4}2)$	438,8	437,3	6,5	sehr schwach bis schwach
$(41\bar{5}0)$	446,8	449,5	0,9	sehr schwach, diffus
$(11\bar{2}4)$	457,1		0,9	

Fortsetzung der Tabelle 1.

$(h\,k\,\bar{i}\,l)$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(41\bar{5}1)$	471,3	—	0	—
$(22\bar{4}3)$	476,6	—	0	—
$(20\bar{2}4)$	478,4	479,1	7,7	schwach
$(31\bar{4}3)$	497,3	498,3	1,2	äußerst schwach
$(32\bar{5}2)$	502,6	—	0,4	—
$(50\bar{5}0)$	531,9	—	0,1	—
$(21\bar{3}4)$	542,2	—	0,4	—
$(41\bar{3}2)$	545,1	550,5	1,4	sehr schwach
$(50\bar{5}1)$	556,4		0,5	
$(40\bar{4}3)$	561,7	562,7	19,0	schwach bis mittel
$(33\bar{6}0)$	574,4	583,4	0,3	sehr schwach
$(30\bar{3}4)$	585,1		0,6	
$(42\bar{6}0)$	595,7	595,4	6,0	schwach
$(33\bar{6}1)$	599,0	—	0	—
(0005)	614,5	—	0	—
$(42\bar{6}1)$	620,2	619,3	35,0	mittel
$(32\bar{5}3)$	625,5	632,8	0,9	äußerst schwach
$(50\bar{5}2)$	630,2		0,2	
$(10\bar{1}5)$	636,8		0,5	
$(22\bar{4}4)$	648,6	647,9	23,0	mittel
$(51\bar{6}0)$	659,2	—	0,2	—
$(41\bar{5}3)$	668,0	—	0	—
$(31\bar{4}4)$	669,5	672,6	0,3	äußerst schwach
$(33\bar{6}2)$	672,8		0,7	
$(11\bar{2}5)$	678,4	—	0	—
$(51\bar{6}1)$	684,1	684,0	1,0	äußerst schwach
$(42\bar{6}2)$	694,0	693,8	12,0	schwach
$(20\bar{2}5)$	699,6	701,8	18,0	schwach bis mittel
$(40\bar{4}4)$	733,7	734,7	6,2	sehr schwach
$(50\bar{5}3)$	753,1	753,0	0,5	äußerst schwach
$(51\bar{6}2)$	757,9		0,4	
$(21\bar{3}5)$	763,4	765,0	1,1	schwach
$(60\bar{6}0)$	765,9		13,0	
$(43\bar{7}0)$	787,2	786,8	1,6	äußerst schwach
$(60\bar{6}1)$	790,6	—	0	—
$(33\bar{6}3)$	795,8	—	0	—

Fortsetzung der Tabelle 1.

$(h\,k\,i\,l)$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(32\bar{5}4)$	797,5	800,9	0,4	äußerst schwach
$(30\bar{3}5)$	806,4		0	
$(43\bar{7}1)$	811,7		1,3	
$(42\bar{6}3)$	α_1 814,8	814,0	45,0	mittel
	α_2 819,0	818,7		
$(52\bar{7}0)$	829,8	—	0,8	—
$(41\bar{5}4)$	840,0	839,7	1,7	äußerst schwach
$(52\bar{7}1)$	854,3	—	0	—
$(60\bar{6}2)$	α_1 862,0	862,1	32,0	schwach bis mittel
	α_2 866,5	866,9		
$(22\bar{4}5)$	869,8	—	0	—
$(51\bar{6}3)$	880,8	886,4	1,6	schwach diffus
(0006)	884,9		6,3	
$(43\bar{7}2)$	885,5		0,5	
$(31\bar{4}5)$	891,1		1,7	
$(10\bar{1}6)$	906,1	—	0,3	—
$(61\bar{7}0)$	915,2	917,4	0,3	sehr schwach, diffus
$(50\bar{5}4)$	925,1		0,4	
$(52\bar{7}2)$	928,1	928,6	2,9	sehr schwach
$(61\bar{7}1)$	939,4	939,8	2,4	sehr schwach
$(11\bar{2}6)$	948,7	950,2	1,8	sehr schwach
$(40\bar{4}5)$	α_1 952,5	952,4	49,0	mittel
	α_2 957,3	958,9		
$(33\bar{6}4)$	967,6	965,5	2,1	schwach
$(20\bar{2}6)$	970,0	971,5	18 0	schwach bis mittel
$(60\bar{6}3)$	987,1	—	0	—
$(42\bar{6}4)$	α_1 986,4	986,4	61,0	mittel

12,4 g/ccm findet man unter Berücksichtigung eines Porenanteils von 5 bis 10% ziemlich genau $Z = 4$[9]. Mit 4 Si-Atomen in 4 *a*) und 8 Ta-Atomen in 8 *h*) ist die Isotypie mit C 16 offenbar. Wie Tabelle 2 erkennen läßt, besteht für den Parameter: $x = 1/6$ vorzügliche Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Als kürzeste Abstände berechnet man: Ta — Ta = 2,90 für die 3 nächsten Nachbarn (wegen $x = 1/6$), Si — Si = 2,51 und Ta — Si = 2,68 Å. Nach diesem Befund ist auf kräftige Ta—Si- und Ta—Ta-Bindungen zu schließen.

[9] Die Dichte ϱ röntg. liegt wesentlich unter der interpolierten, was auf eine mäßige Stabilität von Ta_2Si deutet. Dieses Silizid scheint auch inkongruent zu schmelzen.

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantalsilizidphase Ta_2Si, Cu-Kα-Strahlung.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(110)	31,38	32,0	19	schwach
(200)	62,78	63,5	47	schwach bis mittel
(002)	93,68	94,5	69	schwach bis mittel
(211)	102,0	102,5	315	sehr stark
(112)	125,1	124,9	23	schwach bis mittel
(220)	125,5		12	
(022)	156,4	157,7	52	mittel
(310)	156,9		52	
(222)	219,2	—	2,8	—
(321)	227,5	—	0	—
(312)	250,6	251,0	26	schwach bis mittel
(400)	251,1		6,6	
(330)	282,4	283,2	26	schwach
(213)	289,3	289,6	68	stark
(411)	290,2		68	
(420)	313,8	314,3	5,6	sehr schwach
(042)	344,7	343,8	15	schwach
(004)	374,8	376,5	11	mittel
(332)	376,1		45	
(114)	406,2		0,95	
(422)	407,5	—	1,9	—
(510)	408,0		0,95	
(323)	414,8	—	0	—
(431)	417,8	—	0	—
(024)	437,5	437,3	5,2	sehr schwach
(413)	477,5	478,2	31	mittel
(521)	478,5		31	
(224)	500,3	501,7	2,7	sehr schwach
(512)	501,6		5,3	
(440)	502,1		1,3	
(314)	531,7	532,3	16	schwach
(530)	533,5		8	
(600)	564,4	564,4	13	schwach
(442)	595,7	—	0,64	—
(433)	603,0	—	0	—
(611)	604,0	—	0	—
(044)	625,8	626,8	3,8	schwach
(532)	627,1		7,5	
(620)	627,6		3,8	
(334)	657,2	657,8	18	schwach
(062)	658,6		18	
(215)	663,0	666,1	24	mittel
(523)	665,8		24	
(541)	666,7		24	
(424)	688,6	688,9	5,5	sehr schwach
(622)	721,3	720,8	14	schwach
(631)	729,6	—	0	—

Fortsetzung der Tabelle 2.

(*h k l*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(514)	782,7		1,6	
(550)	784,5	—	0,41	—
(710)	784,5		0,82	
(325)	789,5		0	
(613)	791,4	—	0	—
(640)	815,9	816,0	5,2	sehr schwach
(006)	α_1 841,0	839,7	6,6	sehr schwach
	α_2 845,3	848,6		schwach
(415)	α_1 850,1		35	
	α_2 854,4			
(543)	α_1 851,9	852,7 diffus	35	mittel
	α_2 856,2	857,2		
(721)	α_1 852,9		35	
	α_2 856,2			
(116)	874,5		3,8	
(444)	876,8	876,2	3,8	sehr schwach
(552)	880,4		3,8	
(712)	880,4		7,7	
(026)	α_1 903,6	904,0	14	schwach
	α_2 908,2			
(534)	α_1 905,9		27	
	α_2 910,6	907,6 diffus		schwach bis mittel
(642)	α_1 907,2	911,6	27	
	α_2 911,9			
(730)	α_1 907,7		14	
	α_2 912,3			
(633)	α_1 916,7	—	0	—
(064)	α_1 937,2	936,1 diffus	57	schwach bis mittel
	α_2 942,1	940,7		

Sehr bemerkenswert ist die Isotypie von Ta_2Si mit dem analogen Borid Ta_2B sowie mit Mo_2B, aber auch mit Mn_2B, Fe_2B, Co_2B und Ni_2B. Eine derartige strukturelle Verwandtschaft zwischen Boriden und Siliziden dokumentiert sich gelegentlich (Schräglinienbeziehung). Eine Untersuchung des Schnittes: Ta_2Si—Ta_2B sollte daher von kristallchemischem und technischem Interesse sein.

. *Die Phase* Ta_5Si_3. Bei den auf Ta_2Si folgenden Konzentrationen 7,9 und 8,5 Gew.-% Si wird als einheitliche Kristallart ein Silizid der Formel Ta_5Si_3 identifiziert, was wieder mit *Brewers* Beobachtungen in Einklang steht. Das Röntgenogramm dieser Phase läßt sich hexagonal mit:

$$a = 7{,}45_9,$$

$$c = 5{,}21_5\ k\ X \cdot E \text{ und } c/a = 0{,}699$$

indizieren. Die Auslöschungen sind mit der Raumgruppe D_{6h}^3 verträglich und als Formelgewichte berechnet man aus der Dichte $Z = 2$. Daraus folgt eine Röntgendichte von 13,06 g/ccm. Sowohl die Formel wie auch die Existenz eines Silizids Mn_5Si_3 machen eine Isotypie mit der $D\,8_8$-Struktur wahrscheinlich. Wie kürzlich *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*[10] nachwiesen, kristallisieren die chemisch nahestehenden Phasen: Ti_5Si_3, Ti_5Ge_3, Ti_5Sn_3 ebenfalls in dieser Struktur.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantalsilizidphase Ta_5Si_3; Cu—K-Strahlung[11].

$(h\,k\,i\,l)$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(10\bar{1}0)$	14,19	—	1,7	—
$(11\bar{2}0)$	42,59	43,9	26,0	schwach bis mittel
$(20\bar{2}0)$	56,78	57,7	89,0	mittel
$(11\bar{2}1)$	64,38	65,3	127,0	mittelstark
(0002)	87,16	87,9	12,0	schwach
(2130)	99,4	99,6	113,0	mittelstark
$(10\bar{1}2)$	101,4	102,2	102,0	mittelstark
$(21\bar{3}1)$	121,3	121,5	202,0	stark
$(30\bar{3}0)$	127,8	128,4	99,0	mittel
$(11\bar{2}2)$	129,8	130,8	186,0	stark
$(20\bar{2}2)$	144,0	—	0,8	—
$(22\bar{4}0)$	170,4	170,7	5,4	sehr schwach
$(31\bar{4}0)$	184,6	—	0,4	—
$(21\bar{3}2)$	186,5	—	0,01	—
$(22\bar{4}1)$	192,2	—	0,7	—
$(31\bar{4}1)$	206,4	—	1,7	—
$(30\bar{3}2)$	214,9	213,2	4,2	sehr schwach
$(40\bar{4}0)$	227,2	227,7	14,0	schwach
$(11\bar{2}3)$	238,8	240,2	55,0	schwach bis mittel
$(22\bar{4}2)$	257,5	256,9	110,0	mittelstark
$(32\bar{5}0)$	269,8	269,9	19,0	mittel, diffus
$(31\bar{4}2)$	271,7		40,0	
$(32\bar{3}1)$	291,6	291,9	44,0	schwach bis mittel
(2133)	295,5	298,2	51,0	mittelstark
$(41\bar{5}0)$	298,2		44,0	
$(40\bar{4}2)$	314,3	313,5	70,0	mittel

[10] *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*, Metals **3**, 772 (1951).

[11] Die β-Linien sowie einige sehr schwache Fremdlinien wurden fortgelassen.

Fortsetzung der Tabelle 3.

(h k i l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^3 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(41$\bar{5}$1)	320,0	—	0,1	—
(0004)	348,7	347,2	20,0	schwach
(50$\bar{5}$0)	354,9	—	0,4	—
(32$\bar{5}$2)	356,9	—	1,3	—
(10$\bar{1}$4)	362,9	—	0,03	—
(22$\bar{4}$3)	366,5	—	0,2	—
(31$\bar{4}$3)	380,7	—	0,6	—
(33$\bar{6}$0)	383,6	384,1	2,1	sehr schwach, diffus
(41$\bar{5}$2)	385,3		8,9	
(11$\bar{2}$4)	391,3	—	2,2	—
(42$\bar{6}$0)	397,5	396,9	15,0	schwach
(33$\bar{6}$1)	405,4	404,6	15,0	schwach bis mittel
(20$\bar{2}$4)	405,5		19,8	
(42$\bar{6}$1)	419,3	—	0,7	—
(51$\bar{6}$0)	440,1	440,8	12,0	schwach bis mittel
(50$\bar{5}$2)	442,1		17,0	
(21$\bar{3}$4)	448,0	449,5	24,0	schwach bis mittel
(51$\bar{6}$1)	461,9	463,4	22,0	schwach bis mittel, diffus
(32$\bar{5}$3)	465,9		22,0	
(33$\bar{6}$2)	470,7	470,3	22,0	schwach bis mittel
(30$\bar{3}$4)	476,4	477,3	28,0	schwach bis mittel
(42$\bar{6}$2)	484,6	—	0,2	—
(41$\bar{5}$3)	494,3	—	0,04	—
(60$\bar{6}$0)	511,1	—	1,2	—
(22$\bar{4}$4)	519,0	—	2,0	—
(43$\bar{7}$0)	525,3	—	0,02	—
(51$\bar{6}$2)	527,2	—	0,06	—
(31$\bar{4}$4)	533,2	—	0,2	—
(43$\bar{7}$1)	547,1	—	0,2	—
(52$\bar{7}$0)	553,7	554,0	2,8	sehr schwach
(52$\bar{7}$1)	575,5	578,2	17,0	schwach bis mittel, diffus
(40$\bar{4}$4)	575,8		7,2	
(33$\bar{6}$3)	579,7		9,4	
(11$\bar{2}$5)	587,4	586,8	5,5	sehr schwach
(42$\bar{6}$3)	593,6	—	0,5	—
(60$\bar{6}$2)	598,2	598,8	18,0	schwach bis mittel
(61$\bar{7}$0)	610,4	610,8	9,8	schwach bis mittel
(43$\bar{7}$2)	612,4		15,0	
(32$\bar{5}$4)	618,4	617,6	12,0	schwach

Fortsetzung der Tabelle 3.

$(h\,k\,i\,l)$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(61\bar{7}1)$	632,2	634,5	10,0	schwach bis mittel, diffus
$(51\bar{6}3)$	636,2		17,0	
$(52\bar{7}2)$	640,8	639,5	32,0	schwach bis mittel
$(21\bar{3}5)$	644,2	647,9	19,0	mittel
$(41\bar{5}4)$	646,8		36,0	
$(44\bar{8}0)$	681,4	680,8	23,0	schwach bis mittel
$(70\bar{7}0)$	695,6	—	0,1	—
$(53\bar{8}0)$			0,2	
$(61\bar{7}2)$	697,6	—	0,2	—
$(44\bar{8}1)$	703,0	—	0,1	—
$(50\bar{5}4)$	703,6	—	0,4	—
$(22\bar{4}5)$	715,2	—	0,1	—
$(53\bar{8}1)$	717,4	—	0,001	—
$(43\bar{7}3)$	721,4	—	0,2	—
$(31\bar{4}5)$	729,4	—	0,3	—
$(33\bar{6}4)$	732,2	—	2,5	—
$(62\bar{8}0)$	738,2	737,8	8,3	sehr schwach
$(42\bar{6}4)$	746,1	747,0	20,0	schwach bis mittel, diffus
$(52\bar{7}3)$	749,8		20,0	
$(62\bar{8}1)$	760,0	—	0,1	—
$(44\bar{8}2)$	768,6	—	1,6	—
$(70\bar{7}2)$	782,8	783,2	13,0	mittel, diffus
$(53\bar{8}2)$	782,8		26,0	
(0006)	784,5		0,9	
$(51\bar{6}4)$	788,7		21,0	
$(10\bar{1}6)$	798,7	796,7	9,7	sehr schwach
$(61\bar{7}3)$	806,5	807,8	14,0	schwach bis mittel, diffus
$(71\bar{6}0)$	809,1		27,0	
$(32\bar{5}5)$	814,5	816,0	22,0	schwach
$(62\bar{8}2)$	825,3	—	0,02	—
$(11\bar{2}6)$	827,1	829,3	29,0	schwach bis mittel
$(71\bar{8}1)$	830,9	—	0,1	—
$(20\bar{2}6)$	841,3	—	0,1	—
$(41\bar{5}5)$	842,9	—	0,04	—
$(60\bar{6}4)$	859,7	—	3,0	—
$(54\bar{9}0)$	865,9	—	0,06	—
$(43\bar{7}4)$	873,9	—	0,04	—
$(44\bar{8}3)$	877,6	—	0,2	—
$(21\bar{7}6)$	883,8	—	0,001	—

Fortsetzung der Tabelle 3.

$(h\,k\,i\,l)$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(54\bar{9}1)$	887,7	—	0,05	—
$(53\bar{8}3)$	891,8	—	0,003	—
$(63\bar{9}0)$	894,3	894,0	3,9	sehr schwach
$(71\bar{8}2)$	896,2		6,6	
$(52\bar{7}4)$	902,3	907,6	11,0	schwach bis mittel, diffus
$(80\bar{8}0)$	908,5		11,0	
$(30\bar{3}6)$	912,2	924,0	2,5	mittel, diffus
$(63\bar{9}1)$	916,1		43,0	
$(33\bar{6}5)$	928,4		23,0	
$(62\bar{8}3)$	934,3	—	0,2	—
$(42\bar{6}5)$	942,3	—	0,9	—
$(72\bar{9}0)$	951,1	950,9	25,0	mittelstark, diffus
$(54\bar{9}2)$	953,0		39,0	
$(22\bar{4}6)$	954,8		54,0	

Die Intensitätsberechnung in der Tabelle 3 liefert für die Parameter: $x = 0{,}25$ und $y = 0{,}61$ gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung. Die Phase Ta_5Si_3 scheint dimorph zu sein mit einem Umwandlungspunkt zwischen 1600 und 1800°. Diese Strukturänderung läßt sich röntgenographisch zwar zweifelsfrei nachweisen, doch ist eine Reaktion mit einer geringfügigen Konzentrationsverschiebung nicht ausgeschlossen.

In diesem Konzentrationsbereich befindet sich aber in jedem Fall ein Schmelzpunktsmaximum.

Die $TaSi_2$-Phase. Diese folgt unmittelbar auf die eben besprochene Kristallart in den Proben mit 9,4; 13,4; 16,0; 18,8; 21,0 und 23,7 Gew.-% Si; sie schmilzt sicher kongruent und ist äußerst stabil. Die strukturellen Daten von *H. J. Wallbaum*[4] werden vollauf bestätigt, weshalb Angaben überflüssig erscheinen.

Die Silizium-Phase. In den Legierungen mit 24,5; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 und 80,0 Gew.-% Si tritt Silizium neben dem Disilizid auf. Wie aus dem entsprechenden Verhalten von Molybdän und Wolfram zu erwarten, löst Silizium praktisch kein Tantal.

Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Stoffen mit kleiner Wärmeleitzahl.

Von

K. Torkar und H. Zitter.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl bzw. der Wärmeleitfähigkeit beschrieben, das auf der instationären Methode beruht, und zwar auf der Messung der Geschwindigkeit der Wärmeabgabe eines zylindrischen Probekörpers an ein Wasserbad, dessen Temperaturzunahme bestimmt wird. Das Verfahren ist verwendbar für alle Stoffe mit kleiner Wärmeleitzahl, die sich als Zylinder herstellen lassen oder aber pulverförmig vorliegen. Die Methode ist nicht sehr genau, zeichnet sich aber durch eine sehr einfache Meßanordnung aus. Die Messungen selbst sind leicht und schnell durchführbar, wodurch diese Methode besonders für Reihenversuche geeignet erscheint. Die Ergebnisse einer Meßreihe an NaCl- und Schwefelpulver in Abhängigkeit von Kornklasse, Schütt- und Klopfdichte werden angeführt.

1. Einleitung.

Im Laufe der Untersuchungen über die Eigenschaften von Pulvern, wie sie in unserem Institute durchgeführt werden, erschien es zweckmäßig, auch die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Es wurde daher die Aufgabe gestellt, eine Meßanordnung zu schaffen, die es ermöglicht, die Wärmeleitfähigkeit möglichst einfach zu ermitteln und Reihenversuche durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Methode entwickelt, die auf der Grundlage der instationären Wärmeströmung beruht, welche also die Geschwindigkeit des Temperatur- bzw. Wärmeausgleiches als Meßgrundlage verwendet. Da dieser Ausgleich bei Stoffen mit großer Wärmeleitzahl

so rasch vor sich geht, daß er mit einfachen Hilfsmitteln nicht mehr exakt erfaßt werden kann, mußte auf die Messung von Metallpulvern vorerst verzichtet werden. Dafür aber konnten Pulver aus Oxyden, Salzen usw. einfach und rasch gemessen werden.

2. Die theoretischen Grundlagen.

a) Die Funktion der Temperaturverteilung.

Bei der stationären Methode, wo jedes Massenelement des Körpers während der ganzen Meßdauer eine bestimmte, gleichbleibende Temperatur hat, fließt ein konstanter Wärmestrom $i = Q/t$ (Wärmemenge/Zeiteinheit). Dieser hängt ab vom Querschnitt f, vom Temperaturgefälle $U_2 - U_1$ längs der Strecke x und von der spezifischen Wärmeleitfähigkeit λ. Die stationäre Wärmeleitgleichung lautet dann:

$$Q = \lambda \cdot \frac{f}{x} \cdot (U_2 - U_1) \cdot t. \tag{1}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die Dimension von λ mit $\mathrm{cal} \cdot \mathrm{cm}^{-1} \cdot \mathrm{sec}^{-1} \cdot \mathrm{grad}^{-1}$.

Bei der instationären Messung hat der gesamte Meßkörper nur am Anfang und am Ende der Messung für alle Massenelemente dieselbe Temperatur U_1 bzw. U_2. Die Temperaturverteilung während des Wärmeaustausches gewinnt man aus der stationären Wärmeleitgleichung, indem man die dort vorausgesetzte Linearität des Temperaturgefälles nur für kleinste Strecken dx und für kleinste Zeitintervalle dt ansetzt. Man erhält:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \cdot \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right) = a \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \tag{2}$$

wobei c die spezifische Wärme und ϱ die Dichte bedeuten. Den Ausdruck $\frac{\lambda}{c \cdot \varrho} = a$ bezeichnet man als die Temperaturleitzahl; sie hat die Dimension $\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{sec}^{-1}$. Gl. (2) ist die *Fourier*sche Differentialgleichung der reinen Wärmeleitung für den eindimensionalen Fall. Diese Differentialgleichung kann man auf das Zylinderproblem übertragen und unter Verwendung von *Bessel*-Funktionen integrieren (siehe z. B. *B. Baule*[1]).

Wenn im Inneren eines Zylinders vom Radius $r = 1$ und der Länge $= \infty$ zur Zeit $t = 0$ an allen Punkten die Temperatur $U = 1$ herrscht und der Mantel konstant auf der Temperatur $= 0$ gehalten wird, dann erhält man als Lösung für die Verteilung der Temperatur U (in Abhängigkeit von der Entfernung r von der Zylinderachse und von der Zeit t) die Beziehung:

[1] *B. Baule*, Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd. VI, S. 56ff. Leipzig: Verlag von S. Hirzel. 1952.

$$U(r,t) = 2 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu \cdot J_1(\omega_\nu)} \cdot J_0(\omega_\nu r) \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \tag{3}$$

Die Änderung der Temperatur mit der Zeit an der Stelle $r = 0$, also in der Zylinderachse, ergibt sich daraus mit:

$$U(0,t) = 2 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu \cdot J_1(\omega_\nu)} \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \tag{4}$$

J_0 und J_1 sind *Bessel*-Funktionen nullter bzw. erster Ordnung und ω_ν deren Nullstellen. Die Zahlenwerte dieser Funktionen können in Tabellenwerken z. B. von *E. Jahnke* und *F. Emde*[2] nachgeschlagen werden.

Mit Hilfe der Gl. (4) ist es möglich, Bestimmungen der Temperaturleitzahl durchzuführen, indem man den zu messenden Stoff in Zylinderform bringt und die Kinetik des Temperaturausgleiches durch ein Thermoelement verfolgt, das in einer Bohrung in der Zylinderachse angebracht ist. Auf diesem Prinzip beruhen bisher bekanntgewordene Methoden zur Bestimmung der Temperaturleitzahl, wie z. B. die von *E. D. van Rest*[3], *F. Gottwald*[4] und *K. Überreiter* und *H. J. Orthmann*[5].

Dieses Anbohren des Zylinders ist aber für manche Stoffe nicht ohne weiteres durchführbar. Um auch in diesem Falle messen zu können, wurde ein anderes Verfahren entwickelt, welches sich aus dem angeführten ableiten läßt.

b) Die Funktion der Wärmeabgabe.

Bei diesem jetzt zu besprechenden Verfahren wird nicht die Temperatur gemessen, sondern die Wärmemenge, die der auf eine bestimmte Temperatur gebrachte Körper (Zylinder) nach dem Eintauchen in ein Wasserbad an dieses abgibt; diese Abgabe wird ebenfalls mit der Zeit verfolgt.

Gesucht ist also der Wärmeinhalt Q eines Zylinders in Abhängigkeit von der Zeit t. Die früher abgeleitete Temperaturfunktion (3) gibt mir die Temperatur von jedem Volumselement

$$dV = r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz$$

des Zylinders in jeder Entfernung r von 0 bis 1 und zu jeder Zeit t von 0 bis ∞.

In jedem dieser Volumselemente dV ist zu der Zeit t die Wärme

$$dQ = c \cdot \varrho \cdot dV \cdot U(r,t)$$

---

[2] *E. Jahnke* und *F. Emde*, Funktionentafeln, S. 166ff. Leipzig-Berlin: Verlag Teubner. 1938.

[3] *E. D. van Rest*, Proc. Physic. Soc. **46**, 537 (1934).

[4] *F. Gottwald*, Kunststoffe **29**, 248 (1939).

[5] *K. Überreiter* und *H. J. Orthmann*, Z. Naturforsch. 5 a, 101 (1950).

enthalten. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Temperaturleitzahl bzw. der Wärmeleitzahl sollen im folgenden nicht berücksichtigt werden.

Zum Wärmeinhalt des gesamten Zylinders kommt man nun durch Integration über alle dV. Dabei soll der Zylinder die Höhe h besitzen und c und ϱ überall den gleichen Wert haben:

$$Q = c \cdot \varrho \int_{z=0}^{z=h} \int_{r=0}^{r=1} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} U(r,t) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz =$$

$$= 2\pi h c \varrho \int_{r=0}^{r=1} U(r,t) \cdot r \cdot dr =$$

$$= 4\pi h c \varrho \int_{r=0}^{r=1} \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu \cdot J_1(\omega_\nu)} \cdot J_0(\omega_\nu r) \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \cdot r \cdot dr. \qquad (5)$$

Zur Lösung des Integrals

$$\int_{r=0}^{r=1} J_0(\omega_\nu r) \cdot r \cdot dr \qquad (6)$$

substituiert man $\omega_\nu \cdot r = x$ und wendet die Identität

$$\int_0^x J_0(r) \cdot r \cdot dr \equiv x \cdot J_1(x)$$

an.

Das Integral (6) errechnet sich dann mit:

$$\frac{1}{\omega_\nu^2} \cdot \int_{x=0}^{x=\omega_\nu} J_0(x) \cdot x \cdot dx = \frac{1}{\omega_\nu} \cdot J_1(\omega_\nu).$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gl. (5) ein, so erhält man die Funktion:

$$Q = 4\pi h c \varrho \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu^2} \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \qquad (7)$$

welche gestattet, den Wärmeinhalt des Zylinders zu jeder Zeit t mit beliebiger Genauigkeit auszurechnen.

Der Ausdruck $\pi h c \varrho$ ist aber nichts anderes als der gesamte Wärmeinhalt des Zylinders bei dem angenommenen Radius = 1. Dividiert man daher durch $\pi h c \varrho$, so erhält man auf der linken Seite der Gleichung den Anteil des ursprünglichen Gesamtwärmeinhaltes ($\times$ 100 = Prozente), der nach der Zeit t noch im Zylinder vorhanden ist. Die Differenz auf 1 ergibt dann den Anteil $\bar{Q}$, welcher bereits an das Bad abgegeben wurde. Diese Größe wird bei der Messung dann tatsächlich bestimmt. Es ist also

$$\bar{Q} = 1 - 4 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu^2} \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \tag{8}$$

Zur numerischen Auswertung seien hier noch die ersten Werte für ω_ν angeführt:

$\nu =$	1	2	3	4	5
$\omega_\nu =$	2,4048	5,5201	8,6537	11,7915	14,9304

Wenn man als Einheit der Längenmessung nicht den Radius des Zylinders nimmt, sondern diesen R nennt, so kommt an Stelle von $a \cdot t$

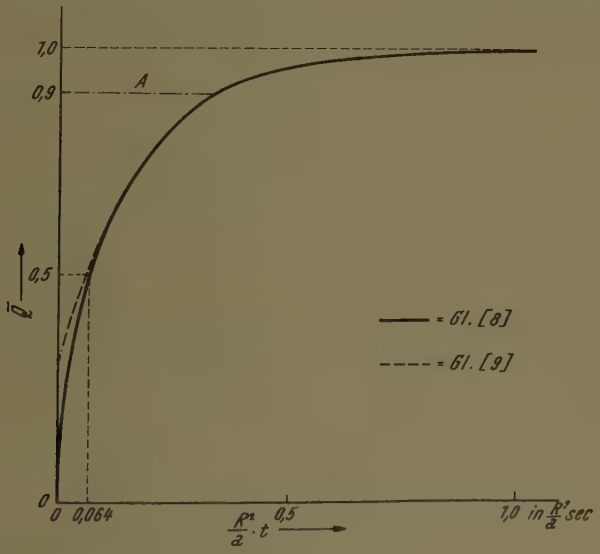


Abb. 1.

n Gl. (8) der Ausdruck $\frac{a}{R^2} \cdot t$. In dem entsprechenden Diagramm Abb. 1) ist die Abszisse in Einheiten $\frac{R^2}{a}$ geteilt, welcher Ausdruck lie Dimension einer Zeit hat, weil nach Gl. (2) die Konstante a von ler Dimension l^2/t ist. Dieses *universelle* Diagramm gibt das Verhalten edes Stoffes bei jedem beliebigen Radius R wieder.

Liegt z. B. ein Zylinder mit dem Radius = 2 cm aus einem Stoff nit der Temperaturleitzahl $a = 1{,}8$ (Silber) vor, so ersieht man aus iem Diagramm, daß dieser Zylinder seine Wärme zur Hälfte ($\bar{Q} = 0{,}5$) ach $\frac{0{,}064 \cdot R^2}{a} = 0{,}142$ Sek. abgegeben hat.

Auf Grund dieses universellen Diagrammes kann dann eine Aus- ertung der Meßergebnisse leicht durch Vergleichen der Abszissen- naßstäbe vorgenommen werden. Man braucht nur bei einem beliebigen

Ordinatenwert (z. B. $\bar{Q} = 0{,}9$) die dazugehörigen Abszissenwerte der universellen ($= A$) und der gemessenen Kurve ($= A'$) zu dividieren:

$$\frac{a}{R^2} = \frac{A}{A'}.$$

Betrachtet man Gl. (8) nach dem Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte für ω_ν, so sieht man, daß diese Reihe stark konvergiert. Nur für die Berechnung der Kurve in der Nähe des Anfangspunktes $t = 0$ müssen mehrere Glieder berücksichtigt werden. Im weitaus größten Teil der Kurve — auch dort, wo dann die Auswertung vorgenommen wird — genügt für die Berechnung das 1. Glied der Reihe. Für den Hauptteil der Kurve gilt also mit hinreichender Genauigkeit:

$$\bar{Q} = 1 - 4 \cdot \frac{1}{2{,}4048^2} \cdot e^{-2{,}4048^2 \cdot \frac{a}{R^2} \cdot t}. \tag{9}$$

Der Verlauf der Gl. (9) ist in Abb. 1 strichliert wiedergegeben. Daraus ergibt sich auch die Möglichkeit, die Meßergebnisse ohne Vergleich mit der universellen Kurve auszuwerten. Es gilt

$$a = \frac{R^2}{2{,}511 \cdot t} \cdot [-\log (1 - \bar{Q}) - 0{,}160]. \tag{10}$$

Die Auswertung kann auch graphisch durch Einzeichnen der gemessenen Punkte auf halblogarithmischem Papier erfolgen. Die Neigung der Geraden ist dann $-\frac{2{,}511\, a}{R^2}$ (vgl. Abb. 4).

3. Beschreibung der Apparatur.

a) Für zylinderförmige Körper.

Die zur Messung notwendige Apparatur kann bei dieser Methode sehr einfach gehalten werden. Man benötigt dazu ein etwas breiteres *Dewar*-Gefäß (ungefähr 8 bis 10 cm Durchmesser), wie es auch für kalorimetrische Messungen verwendet wird. Es ist mit einer wärmeisolierenden Platte (Kork) verschlossen, in welcher drei Öffnungen angebracht sind. Eine Öffnung dient zur Einführung des zylindrischen Probekörpers. Durch die beiden anderen Öffnungen ragen ein schnellaufender Rührer und das Temperaturmeßgerät in das Gefäß. Der Probekörper wird durch Einhängen in ein Wasserbad oder in einen Ofen auf die gewünschte Anfangstemperatur gebracht (40 bis 90° C). Die Abmessungen der verwendeten Zylinder waren $R = 1$ cm und $h = 8$ bis 10 cm. Das Verhältnis h/R soll möglichst groß sein, doch wird dieser Forderung praktisch eine Grenze gesetzt durch die Dimensionen des *Dewar*-Gefäßes bzw. durch die Notwendigkeit, ein nicht zu kleines Volumen zu haben, damit die Abkühlung nicht zu rasch vor sich geht.

Als Temperaturmeßgerät ist die Verwendung eines sehr empfindlichen Widerstandsthermometers zu empfehlen. Für die meisten Zwecke genügt aber auch ein *Beckmann*-Thermometer, welches auch wir verwendet haben. Es hat zwar den Nachteil einer gewissen Trägheit, doch spielt diese in dem flachen Bereich der Kurve, wo auch die Auswertung vorgenommen wird,

praktisch keine Rolle. Eventuell kann man eine entsprechende Korrektur vornehmen.

Die Menge des Wassers im *Dewar*-Gefäß braucht bei der Bestimmung der Temperaturleitzahl nicht gemessen werden, da die vom Zylinder abgegebene Wärmemenge dem Anstieg des Thermometers direkt proportional ist. Zur Auswertung wird dann der gesamte Temperaturanstieg gleich 1 gesetzt, das heißt, es wird die Wärmemenge in Anteilen des gemessenen Temperaturintervalles angegeben.

Der Vorgang bei der Messung ist folgender: Nach Einschalten der Rührung und Feststellen des Temperaturganges wird der vorher erwärmte

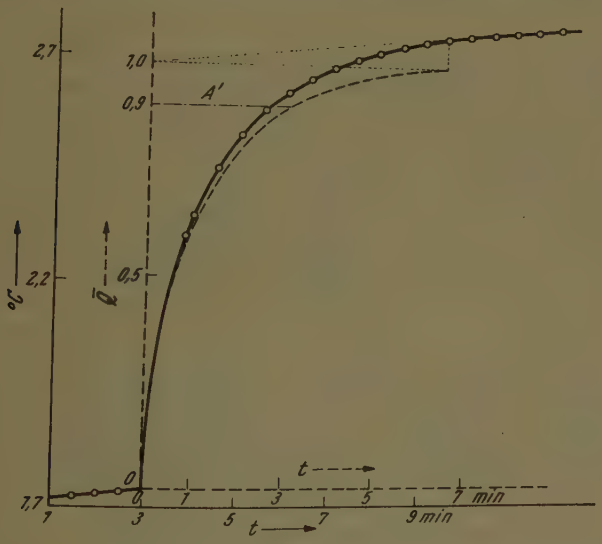


Abb. 2.

Probekörper rasch eingesenkt und diese Zeit festgestellt. Von da ab wird die Temperatur des Bades alle 20 bis 30 Sek. abgelesen, bis der Wärmeausgleich vollendet ist (5 bis 10 Min.). Dann wird noch einige Zeit der weitere Temperaturgang verfolgt.

Zur Auswertung muß zunächst von jedem gemessenen Punkt der festgestellte Temperaturgang abgezogen werden, das heißt, die Temperaturzunahme, die auch ohne Eintauchen des Probekörpers erfolgt wäre (vgl. punktierte Linien in Abb. 2 und 3), wodurch eine zweite Kurve entsteht, deren gesamte Temperaturdifferenz nur mehr durch die vom Körper abgegebene Wärmemenge bestimmt wird. Diese Temperaturdifferenz wird nun gleich 1 gesetzt und die Kurve entweder umgezeichnet oder noch einfacher der Ordinatenmaßstab entsprechend verändert. In Abb. 2 sind die Verhältnisse für eine Messung an Schwefel wiedergegeben. Die Ablesungen am *Beckmann*-Thermometer, gegen die Zeit aufgetragen, ergeben die voll ausgezogene Kurve. Nach Durchführung der Korrektur

bezüglich des Temperaturganges erhält man die strichlierte Kurve. Durch ihren Ursprung wird ein zweites Achsenkreuz gelegt. An der Ordinate wird die gesamte Temperaturerhöhung gleich 1 gesetzt und dementsprechend z. B. der Punkt $\bar{Q} = 0{,}9$ gefunden. Der Abszissenwert A' in diesem Punkt kann dann direkt mit der Strecke A in Abb. 1 verglichen werden.

Will man die Wärmeleitfähigkeit λ berechnen, so muß noch die spezifische Wärme c und die Dichte ϱ bekannt sein.

$$\lambda = a \cdot c \cdot \varrho.$$

Sind sie von vornherein nicht bekannt, so können sie in einem Arbeitsgang mitbestimmt werden. Die Dichte ergibt sich ohne weiteres aus dem Gewicht und dem Volumen des Zylinders. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme muß dann allerdings der Wasserwert des Kalorimeters bekannt sein. Die gesamte abgegebene Wärmemenge entspricht dann $R^2 \pi h c \varrho (U_1 - U_2)$, woraus c für diese Zwecke hinreichend genau berechenbar ist. Diese Bestimmung braucht nicht näher beschrieben werden, da sie allgemein bekannt ist.

b) Für Pulver.

Umgibt man einen Zylinder aus einem schlecht leitenden Material an der Mantelfläche mit einem dünnen Blechstreifen eines sehr gut leitenden (Cu- oder Ag-Blech) und verfährt bei der Messung damit wie oben beschrieben, so wird durch diesen Cu-Mantel die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe nicht verändert. Die Geschwindigkeit wird nach wie vor durch den langsamsten Vorgang, also durch die Wärmeabgabe des schlecht leitenden Stoffes bestimmt. Die Kinetik wird also nicht verändert, wohl aber muß die Wärmekapazität des Cu-Mantels berücksichtigt werden. Wenn man die Wärmekapazität des hohlen Blechzylinders allein in einem Vorversuch bestimmt und diesen Wert von der gemessenen Kurve abzieht, muß die gleiche Kurve resultieren wie bei einer Messung desselben schlecht leitenden Körpers ohne Cu-Mantel. Dies wurde überprüft und bestätigt gefunden. Bedingung dabei ist, daß sich zwischen dem schlecht leitenden Material und dem Cu-Mantel keine Luftpolster befinden.

Mit dieser Methode können daher Pulver — auch aus wasserlöslichen Substanzen — leicht und einfach vermessen werden.

In Abb. 3 ist die Messung an einem NaCl-Pulver wiedergegeben.

Nach der Korrektur bezüglich des Temperaturganges wird von jedem Punkt die Temperaturerhöhung (hier 0,19° C) abgezogen, die die leere Kupferhülse unter denselben Bedingungen in einem Vorversuch ergeben hat. Bei der so erhaltenen Kurve wird wieder die gesamte Temperaturdifferenz gleich 1 gesetzt und wie früher verfahren.

Will man aus dem so erhaltenen Wert für die Temperaturleitzahl a die Wärmeleitfähigkeit λ des Pulvers erhalten, so kann man entweder die spezifische Wärme des Pulvers $\bar{c}$, wie schon besprochen, kalorimetrisch

mitbestimmen ($\lambda = a \cdot \bar{c} \cdot \varrho$) oder bei definierten Stoffen auch berechnen. Da die spezifische Wärme eine skalare Größe ist, muß sie der Raumerfüllung des Pulvers direkt proportional sein, wenn man die Anteile der Luft in den Poren als sehr kleine Werte nicht in Rechnung setzt. Es ist dann

$$\bar{c} = c \cdot \frac{\varrho}{d}$$

wenn c = die spez. Wärme des einzelnen Pulverteilchens, d = die Dichte des einzelnen Pulverteilchens, ϱ = die gemessene (scheinbare) Dichte des gesamten Pulvers ist.
Für λ folgt daraus:

$$\lambda = \frac{a \cdot c \cdot \varrho^2}{d}.$$

Auf diese Weise haben wir die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Pulver von der Korngröße, der Schütt- und der Klopfdichte bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und Meßergebnisse ist in der Diplomarbeit von *H. Zitter*[6] wiedergegeben.

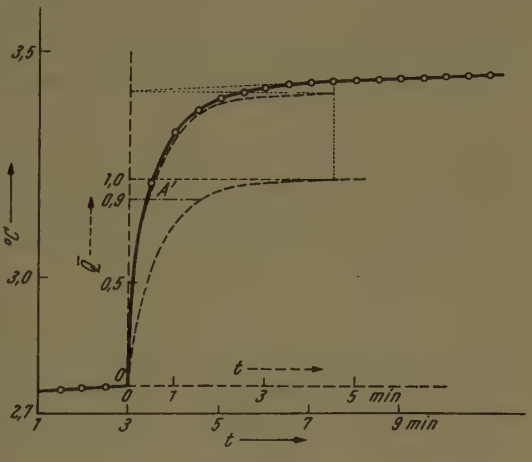


Abb. 3.

4. Die Genauigkeit der Methode.

Die Methode ist nicht sehr genau, jedoch wird diese Ungenauigkeit durch die einfache und rasche Durchführung der Messungen besonders bei Reihenversuchen aufgewogen.

Als Ursachen der Ungenauigkeit sind zu nennen:

1. Die Unmöglichkeit das Verhältniss h/R gleich ∞ zu machen, wie es theoretisch gefordert wird.

2. Die Temperaturabhängigkeit von a bzw. λ und c ist nicht berücksichtigt worden. Die Auswertung erfolgt allerdings meist in einem Gebiet, wo der Versuchskörper nahe der Zimmertemperatur ist, so daß diese Ungenauigkeit dadurch etwas eingeschränkt wird.

3. Die geringe Temperaturerhöhung des Bades, das theoretisch konstant bleiben soll.

Die Genauigkeit wird um so kleiner, je rascher die Abkühlung erfolgt. Bei Vermeidung subjektiver Fehler kann der Fehler bei Temperaturleitzahlen bis zu $5 \cdot 10^{-3}$ cm$^2 \cdot$ sec^{-1} innerhalb $\pm 5\%$ gehalten werden.

[6] *H. Zitter*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz (1952).

Die Reproduzierbarkeit liegt innerhalb der Fehlergrenze, beträgt also auch $\pm 5\%$.

Es soll hier noch erwähnt werden, daß *Überreiter* und *Orthmann*[5] feststellen, daß die Temperaturleitzahl sehr empfindlich auf Verunreinigungen anspricht, eine Feststellung, die wir auch bei Messungen an Naphthalin gefunden haben.

5. Ergebnisse einiger Messungen.

a) An kompakten Körpern.

Zur Überprüfung der Apparatur wurde zunächst die Temperaturleitzahl zweier bekannter Stoffe gemessen, und zwar von Naphthalin und Schwefel. Da die Auswertung am besten bei $\bar{Q} = 0{,}8$ bis $0{,}9$ vorgenommen wird und die Abkühlung durchwegs von ungefähr 60° auf 20° erfolgte, dürften die gemessenen Werte für a einer Temperatur von ungefähr 30° entsprechen.

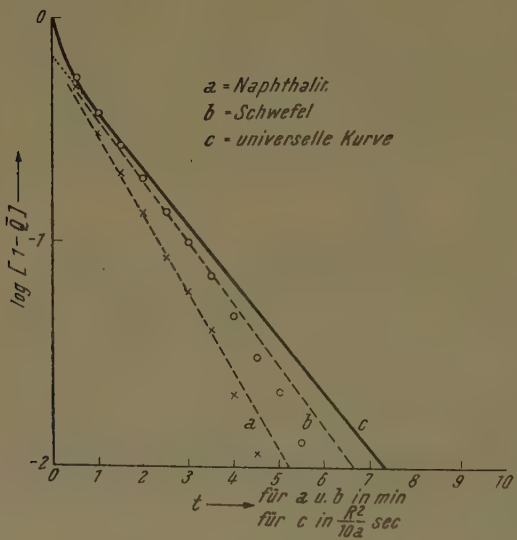


Abb. 4.

Zur Auswertung wurde vorteilhafterweise die graphische, logarithmische Methode verwendet [vgl. Gl. (10)]. Trägt man die gemessenen Werte nach Abziehen des Temperaturganges in ein halblogarithmisches Diagramm ein, so ergibt sich eine Gerade (siehe Abb. 4). Die ersten Punkte liegen meist etwas zu hoch, wohl infolge der zu Beginn abgegebenen großen Wärmemenge, dessen Ausgleich einige Zeit benötigt. Die Punkte im rechten Teil der Geraden sind unsicher, da sich hier ein geringer Fehler beim Abziehen des Temperaturganges infolge der logarithmischen Teilung sehr stark bemerkbar macht. Es ergibt sich auch hier, daß die Auswertung am besten bei $\bar{Q} = 0{,}8$ bis $0{,}9$ erfolgt. Man kann entweder die Abszissenmaßstäbe vergleichen oder die Neigung der Geraden bestimmen.

Für *Naphthalin* ergibt sich nach Kurve a der Abb. 4 eine Temperaturleitzahl von $a = 2{,}35 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2 \cdot sec^{-1}}$. In der Arbeit von *Überreiter* und *Orthmann*[5] ist die Temperaturleitzahl von Naphthalin bei 30° C

mit $2{,}45 \cdot 10^{-3}$ angegeben. Der gefundene Wert liegt somit innerhalb der Fehlergrenze. Legt man für die Dichte und die spezifische Wärme die Werte $\varrho = 1{,}168$ und $c = 0{,}32$ zugrunde, so errechnet sich damit eine Wärmeleitzahl $\lambda = a \cdot c \cdot \varrho = 8{,}78 \cdot 10^{-4}$ cal $\cdot$ cm^{-1} $\cdot$ sec^{-1} $\cdot$ grad^{-1}. Dieser Wert steht durchaus in Übereinstimmung mit den von *A. Eucken*[7] gefundenen Werten: bei 0° ist $\lambda = 9{,}0 \cdot 10^{-4}$ und bei 35° (von *Eucken* extrapoliert) ist $\lambda = 8{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Für *Schwefel* ergibt sich nach Kurve *b* der Abb. 4 ein Wert von $a = 1{,}84 \cdot 10^{-3}$ cm^2 $\cdot$ sec^{-1}. Der von *Überreiter* und *Orthmann* gefundene Wert von $a = 1{,}76 \cdot 10^{-3}$ ist um zirka 5% niedriger. Setzt man hier für $\varrho = 2{,}07$ und $c = 0{,}177$ ein, so errechnet sich für die Wärmeleitzahl ein Wert von $\lambda = 6{,}74 \cdot 10^{-4}$. Auch dieser Wert steht im Einklang mit den von *Eucken*[6] gefundenen Werten: bei 0° ist $\lambda = 7{,}0 \cdot 10^{-4}$ und bei 35° (von *Eucken* extrapoliert) ist $\lambda = 6{,}4 \cdot 10^{-4}$.

Die Ergebnisse der Messungen mit diesen zwei Substanzen sind demnach zufriedenstellend und stimmen mit den von *Überreiter* und *Orthmann* bzw. von *Eucken* gefundenen Werten innerhalb der Fehlergrenze überein.

b) Messungen an Pulvern.

Es wurden von NaCl und Schwefel durch Zermahlen Pulver hergestellt und von beiden Stoffen je 3 Kornklassen untersucht, und zwar Kornklasse 1 = 1 bis 2 mm, Kornklasse 2 = 0,2 bis 0,5 mm und Kornklasse 3 = kleiner als 0,5 mm Durchmesser.

Tabelle 1.

Stoff	Kornklasse und Schüttungsart	Dichte	$a \cdot 10^{+3}$	$\lambda \cdot 10^{+4}$
NaCl	1 *s*	0,76	2,35	1,30
	1 *k*	$0{,}87_5$	3,50	2,56
	2 *s*	0,98	2,64	2,43
	2 *k*	1,15	3,06	3,88
	3 *s*	$0{,}79_5$	2,79	1,69
	3 *k*	1,20	3,80	5,25
Schwefel	1 *s*	$0{,}89_8$	1,56	0,97
	1 *k*	1,11	$1{,}39_5$	1,33
	2 *s*	$0{,}84_2$	$1{,}61_5$	0,88
	2 *k*	1,07	1,52	1,34
	3 *s*	0,66	1,80	0,60
	3 *k*	1,10	$1{,}79_5$	1,67

[7] *A. Eucken*, Ann. Physik (4) 34, 185 (1911).

Von den so erhaltenen Pulvern wurde jeweils die Temperaturleitzahl bei der Schüttdichte (s) und der Klopfdichte (k) bestimmt. Die Berechnung der Wärmeleitzahl erfolgte nach Absatz 3 b. Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle 1 zusammengestellt.

In Abb. 5 sind diese Ergebnisse graphisch zusammengestellt. Trägt man die Wärmeleitzahl λ gegen die Dichte ϱ auf und verbindet man die Werte für die Schütt- und Klopfdichte jeder Kornklasse miteinander, so ergeben sich ziemlich parallel liegende Geraden, die für jeden der

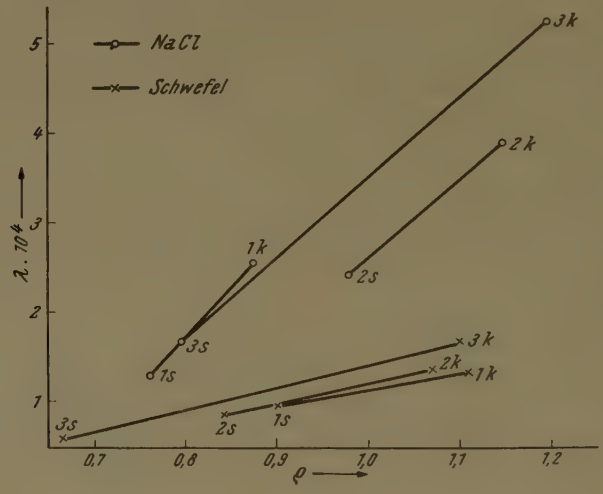


Abb. 5.

beiden Stoffe eine andere Neigung haben. Die Geraden für die Kornklassen 1 weichen davon etwas ab, was dadurch begründet sein könnte, daß bei diesen groben Pulvern (1 bis 2 mm) die Randbezirke im Meßzylinder (⌀ 20 mm) bereits eine merkliche Rolle spielen. Die größten Unterschiede in der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit zeigten die Kornklassen 3, also die feinen und weitgehend polydispersen Pulver.

Wir danken dem Vorstande der Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz, Herrn Prof. Dr. *G. F. Hüttig*, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, für seine wertvollen Ratschläge und seine Unterstützung.

Ferner danken wir auch Herrn Prof. Dr. *B. Baule* der Technischen Hochschule Graz für die Durchsicht und Überprüfung der mathematischen Ableitungen.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LXII. Mitteilung: Über Dinaphthoperylene.

Von

L. Ammerer und A. Zinke.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 21. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Nach *H. Vollmann* und Mitarbeitern soll aus 3-Chlorpyren mit Aluminiumchlorid in Benzol in geringer Menge neben anderen Produkten ein Dinaphthoperylen entstehen. Diese Annahme ist unzutreffend, der fragliche Kohlenwasserstoff ist ein Diphenylpyren. Zwei isomere Dinaphthoperylene sind jedoch neben Dipyrenylen durch Aluminiumchlorid-Backschmelze aus 3-Halogenpyrenen und auch aus Pyren selbst erhältlich.

In einer umfangreichen Arbeit über Pyren und seine Derivate beschreiben *H. Vollmann, H. Becker, M. Corell* und *H. Streeck*[1] auch einen Kohlenwasserstoff, dem sie auf Grund gewisser Eigenschaften (intensive gelbgrüne Fluoreszenz seiner Lösungen in Benzol und Eisessig) die Formel eines Dipyrenylens bzw. Dinaphthoperylens (I oder II) zuordnen. Er soll bei der Umsetzung von 3-Chlorpyren (VIa) mit Aluminiumchlorid in Benzol in geringer Ausbeute neben 3,5,8,10-Tetraphenylpyren entstehen. Sein tiefer Schmelzpunkt (213 bis 214°) und seine rotgelbe Farbe sprechen aber gegen die Auffassung, daß in ihm ein perikondensiertes Dinaphthoperylen vorliegt. Die schon bekannten Kohlenwasserstoffe dieser Art, wie Violanthren (III) und Isoviolanthren (IV) und das ähnlich gebaute Peri-flanthen (V), sind tiefrot gefärbte Verbindungen, deren Schmelzpunkte weit über 300° liegen.

Auch die Bildungsweise des vermeintlichen Dinaphthoperylens durch Umsetzung von 3-Chlorpyren (VIa) in Benzol mit Aluminiumchlorid läßt im Hinblick auf die von *A. Zinke*[2] und seinen Mitarbeitern aufgeklärten Synthesen ähnlicher Art, bei welchen das als Lösungsmittel verwendete

---

[1] Ann. Chem. **531**, 47, 126 (1937).

[2] Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 359, 384, 387, 480, 946 (1951); **83**, 1100 (1952).

Benzol mitkondensiert wird, an die Möglichkeit denken, daß dies auch bei der von *H. Vollmann* und Mitarbeitern beschriebenen Reaktion geschieht.

Die Nacharbeitung des Versuches der genannten Autoren hat nun tatsächlich ergeben, daß die oben vorgebrachten Bedenken zu Recht bestehen. Der bei der Umsetzung von 3-Chlorpyren mit Aluminiumchlorid in Benzol neben Tetraphenylpyren entstehende Kohlenwasserstoff ist nicht, wie *Vollmann* und Mitarbeiter annehmen, ein Dipyrenylen (I oder II), sondern ein Diphenylpyren (VII)[3]. Bei Verwendung von Toluol statt Benzol bildet sich ein Ditolylpyren[3]. Demnach findet auch bei diesen Synthesen eine Kondensation des Lösungsmittels mit dem Ausgangsstoff statt, allerdings tritt hier ein nachträglicher Ringschluß nicht ein.

Die beiden Arylpyrene sind im reinen Zustand farblose Verbindungen, ihre Lösungen in organischen Mitteln fluoreszieren blauviolett. Die rotorange Farbe des Kohlenwasserstoffs von *Vollmann* und Mitarbeitern ist durch ein Nebenprodukt bedingt, das durch Sublimation und Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle entfernt werden kann.

Die Dinaphthoperylene I und II lassen sich aus 3-Chlor- oder 3-Brompyren (VI) oder aus Pyren selbst durch Verbacken mit Aluminiumchlorid in allerdings nur geringer Ausbeute neben einem Dipyrenyl erhalten. Die Trennung der Reaktionsprodukte und ihre Reindarstellung kann durch fraktionierte Sublimation bewerkstelligt werden.

Bei Verwendung des eisenhaltigen Aluminiumchlorids „Merck p. syn." bildet sich neben einem Dipyrenyl vom Schmelzpunkt 321 bis 322° ein Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{16}$, der in dunkelroten Kristallen mit dem Schmelzpunkt 411° anfällt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe ohne Fluoreszenz löst. Hingegen liefert die Backschmelze des 3-Chlorpyrens mit einem eisenfreien Aluminiumchlorid (Mallinckrodt) neben dem Dipyrenyl einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{16}$, der schon bei etwa 330° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst. Die Backschmelze des nach *G. Lock*[4] dargestellten 3-Brompyrens (VIb) ergibt unabhängig von der Art des Aluminiumchlorids nur den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 411°. Offenbar liegen in den beiden Kohlenwasserstoffen die isomeren Dinaphthoperylene I und II vor.

Um diese Auffassung zu stützen und um eine Entscheidung bezüglich der Zuordnung der beiden Strukturformeln treffen zu können, versuchten wir diese Kohlenwasserstoffe über Dipyrenyle zu synthetisieren. Zur Darstellung der Zwischenprodukte erhitzten wir 3-Chlor- (VIa) bzw.

[3] Auch dem häufig umkristallisierten Präparat ist vielleicht noch Monoarylpyren beigemengt, denn die bei der Mol.-Gew.-Bestimmung gefundenen Werte liegen zwischen den für ein Mono- und ein Diprodukt berechneten.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 928 (1937).

3-Brompyren (VIb) mit „Naturkupfer C". Die Chlorverbindung ist reaktionsträge, beim Erhitzen mit Kupferpulver tritt eine Umsetzung erst bei 360° ein. Aus dem Rohprodukt ließ sich neben Pyren ein Dipyrenyl und das oben beschriebene Dinaphthoperylen vom Schmp. 411° isolieren. Das Dipyrenyl schmilzt bei 321 bis 322° und ist identisch mit dem oben angeführten.

Das 3-Brompyren (VIb) reagiert mit Kupferpulver schon bei 280° und liefert anscheinend zwei Dipyrenyle, ein bei 327 bis 328° schmelzendes und in geringer Ausbeute — bei höherer Reaktionstemperatur (etwa 360°) ausschließlich — das vorher beschriebene mit dem Schmelzpunkt 322°. Als Nebenprodukt entsteht auch das in konz. Schwefelsäure grünblau lösliche Dinaphthoperylen (Schmp. 330°). Der Unterschied der Schmelzpunkte der beiden Dipyrenyle ist allerdings gering, der Mischschmelzpunkt zeigt keine deutliche Depression. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (zirka 380°) tritt offenbar bei beiden Verbindungen zum Teil Ringschluß ein, die Substanzen färben sich dunkelrot. Ob die hierbei entstehenden Endprodukte die gleichen sind, haben wir nicht festgestellt.

Die Halogene in den Ausgangsstoffen haben die gleiche Stellung inne, denn beide lassen sich in das schon von *G. Lock*[4] beschriebene Pyren-3-nitril bzw. in die Pyren-3-carbonsäure überführen.

Wenn wir trotz dieser Feststellungen, die eine Identität der beiden Dipyrenyle nicht ganz ausschließen, auf die Möglichkeit hinweisen, daß es sich bei den aus 3-Brompyren erhältlichen Verbindungen um zwei verschiedene Dipyrenyle handeln könnte, so stützen wir uns auf die Ergebnisse der Aluminiumchloridbackschmelze dieser Substanzen.

Das bei der tieferen Reaktionstemperatur aus 3-Brompyren entstehende Dipyrenyl (Schmp. 327 bis 328°) dürfte wohl die 3,3′-Verbindung (VIII) sein. Sie liefert bei der Verbackung mit Aluminiumchlorid das in konz. Schwefelsäure grünblau lösliche Dinaphthoperylen (Schmp. 330°), woraus zu schließen ist, daß dieser Kohlenwasserstoff der Formel II entspricht. Die Aluminiumchloridbackschmelze des zweiten aus dem 3-Brompyren erhältlichen Dipyrenyls (Schmp. 322°) gibt das in konz. Schwefelsäure violett lösliche Dinaphthoperylen (Schmp. 411°). Es ist naheliegend, diesem Kohlenwasserstoff die Formel I zuzuschreiben, das Dipyrenyl mit dem Schmp. 321 bis 322° müßte bei Zutreffen dieser Annahme die 2,3′-Verbindung (IX) sein.

Auch die Aluminiumchloridbackschmelze des Pyrens selbst liefert in geringer Menge das vermutliche 2,3′-Dipyrenyl (IX) und die beiden Dinaphthoperylene I und II. Der Kohlenwasserstoff II bildet sich auch beim Erhitzen von Pyren mit Natriumamid in Dekalin.

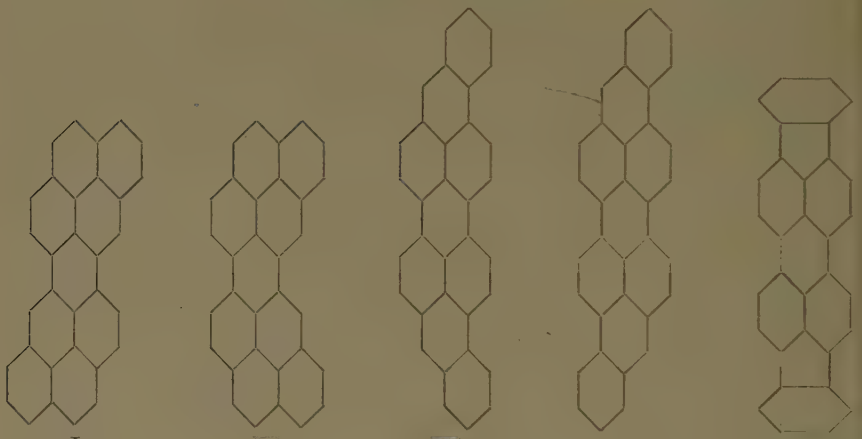
Die beschriebenen Bildungsweisen der beiden Dinaphthoperylene erinnern an die Synthesen des Isoviolanthrons (IV) und Violanthrons[5] (III). Diese

[5] *A. Lüttringhaus* und *H. Neresheimer*, Ann. Chem. **473**, 259 (1929).

beiden Farbstoffe bilden sich beim Verschmelzen des Benzanthrons mit alkoholischem Kali. Auch hier hängt das Verhältnis der Ausbeuten an diesen Stoffen von der Höhe der Reaktionstemperatur ab.

Mit den beiden in dieser Arbeit beschriebenen Perylenkohlenwasserstoffen I und II sind nun vier Dinaphthoperylene bekannt (I, II, III und IV). Sie sind tiefrote Verbindungen, ebenso das Periflanthen (V), ihre Lösungen fluoreszieren außerordentlich stark grün bis grüngelb, sie sublimieren leicht bei höheren Temperaturen und schmelzen durchwegs über 300°.

Formelübersicht.



a: R = Cl

b: R = Br

Experimenteller Teil.

3,8-Diphenylpyren (VII)[3].

Diese Verbindung stellten wir nach der von uns nur wenig abgeänderten Vorschrift von *Vollmann* und Mitarbeitern[1] dar, indem wir 2 g 3-Chlor- oder 3-Brompyren (VI) in 50 ccm wasserfreiem Benzol mit 5 g feingepulvertem

Aluminiumchlorid durch kurzes Erhitzen auf etwa 60°, eventuell einmaliges Aufkochen umsetzten. Das auf die übliche Art erhaltene Rohprodukt wurde mit wenig Aceton übergossen, der braungelbe Rückstand mit diesem Lösungsmittel gewaschen und dann im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom sublimiert. Zwischen 220 und 240° erhält man ein Sublimat, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Toluol unter Zusatz von Tierkohle und nochmaligem Sublimieren in farblosen, blauviolett fluoreszierenden Plättchen mit dem Schmp. 214 bis 215° (unkorr.) erhalten wird. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit den von *Vollmann* und Mitarbeitern angegebenen Farbtönen, das heißt nach längerem Stehen oder schwachem Erwärmen rosa mit blauvioletter Fluoreszenz. Der Schmp. und die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure stimmen demnach mit den von *Vollmann* und Mitarbeitern für ihr Dinaphthoperylen angegebenen überein. Die rotgelbe Farbe, die auch unser Rohprodukt aufweist, ist jedenfalls durch eine entfernbare Beimengung verursacht.

$C_{28}H_{18}$. Ber. C 94,91, H 5,09, MG. 354,4.

Gef. C 95,24, H 5,34, MG. 341, 313 (Mittelwerte).

Das ab 260° übergehende Sublimat besteht aus dem von den oben genannten Autoren[1] beschriebenen Tetraphenylpyren. Gelbliche, spießige Kristalle, Schmp. 320° (unkorr.), in konz. Schwefelsäure blau löslich.

Auch aus dem beim Eindampfen der Acetonlösung erhaltenen Rückstand kann auf die beschriebene Art noch eine geringe Menge Diphenylpyren gewonnen werden.

Bei Verwendung von Toluol statt Benzol entsteht ein Ditolylpyren[3]. Zur Isolierung und Reinigung sublimiert man das Rohprodukt mehrmals bei gewöhnlichem Druck. Das Ditolylpyren kristallisiert aus wenig Benzol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen, zu Drusen verwachsenen Spießen, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei 256° sintern und bei 258° (unkorr.) schmelzen. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure beim schwachen Erwärmen mit stahlblauer Farbe und blauer Fluoreszenz, bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in schmutziggrün mit violetter Fluoreszenz um. Im Vak. bei 12 mm sublimiert die Verbindung ab 220° in langen gelblichen Spießen.

$C_{30}H_{22}$. Ber. C 94,20, H 5,80, MG. 382,4.

Gef. C 94,44, H 5,92, MG. 326 (Mittelwert).

2,4-8,10-Dinaphthoperylen (2,3-3',2'-Dipyrenylen) (I).

Ein feingepulvertes, inniges Gemenge von 2 g 3-Chlor- bzw. 3-Brompyren (VI) und 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid „Merck p. syn." wird auf die übliche Art bei 130 bis 140° verbacken. Lebhafte HCl-Entwicklung. Nach einer Reaktionsdauer von etwa 20 Min. zersetzt man mit Eis und verd. Salzsäure und sublimiert das schwarzbraune Rohprodukt im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom. Ab 180° geht Pyren über, ab 260° das gelbliche 2,3'-Dipyrenyl (IX) (?) (Beschreibung untenstehend) und ab 330° das rotgefärbte Dinaphthoperylen (I). Man löst die einzelnen Fraktionen mit siedendem Toluol aus dem Sublimationsrohr, engt die Lösung des roten Sublimats ein, kristallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol mehrfach um und sublimiert nochmals. Aus Nitrobenzol glänzende, dunkelrote, schmale Plättchen bzw. kleine Stäbchen aus Toluol oder Xylol. Der Kohlenwasserstoff ist in den tiefer siedenden Mitteln schwer mit gelber Farbe und

starker gelbgrüner Fluoreszenz löslich, gut löslich mit rotbrauner Farbe in heißem Nitrobenzol; konz. Schwefelsäure löst schon in der Kälte mit violetter Farbe. Ausbeute etwa 5 bis 10%, Schmp. 411° (unkorr.).

$C_{32}H_{16}$ (400,4). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 96,04, H 4,17.

2,4-9,11-Dinaphthoperylen (II).

Benützt man an Stelle des Aluminiumchlorids „Merck p. syn." ein Präparat amerikanischer Herkunft der Firma Mallinckrodt, so erhält man bei der Sublimation des Rohproduktes über 300° ein rotes Sublimat, das nach dem Umkristallisieren in etwas helleren roten Kristallen mit dem Schmp. etwa 330° (unkorr.) anfällt. Die Feststellung des Schmelzpunktes ist infolge der großen Sublimationstendenz und der Dunkelfärbung ab 315° schwierig. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in Benzol und Homologen merklich besser als der oben beschriebene, die Lösungen fluoreszieren grüngelb. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe, die Ausbeute ist mäßig und beträgt etwa 5 bis 10%.

$C_{32}H_{16}$. Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 95,82, H 4,18.

3,3'-Dipyrenyl (VIII).

Ein Gemenge von 2 g 3-Brompyren (VIb) (Schmp. 95°, hergestellt nach *G. Lock*[3]) und 6 g „Naturkupfer C" wird etwa 1 Std. auf 280 bis 290° erhitzt. Zur Isolierung des Dipyrenyls kocht man das Rohprodukt mehrfach mit Xylol aus, filtriert die vereinigten Auszüge und engt stark ein. Nach dem Auskristallisieren des Reaktionsproduktes verdünnt man mit Petroläther und saugt ab. Zur Reinigung wird im Vak. (12 mm) sublimiert und das bei etwa 260° übergehende Dipyrenyl (VIII) (grünlichgelbe, durchsichtige Platten) aus Xylol umkristallisiert. Glänzende gelbliche Plättchen, Schmp. 327 bis 328° (unkorr.), wenig löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, gut in siedendem Xylol und Toluol, die Lösungen fluoreszieren blauviolett. Konz. Schwefelsäure nimmt zunächst mit schwacher grüner Farbe auf, nach kurzer Zeit geht die Farbe der Lösung in smaragdgrün über. Die Ausbeute beträgt etwa 30%.

$C_{32}H_{18}$ (402,4). Ber. C 95,52, H 4,48. Gef. C 95,40, H 4,61.

Ab 300° sublimiert auch eine geringe Menge des roten Dinaphthoperylens II.

?-2,3'-Dipyrenyl (IX).

IX entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 2 g 3-Brom- oder 3-Chlorpyren (VI) mit 6 g Naturkupfer C auf 360°. Bei Verwendung von 3-Brompyren ist die Reaktion nach 1 Std., bei 3-Chlorpyren nach 5 bis 6 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Darstellung des 3,3'-Dipyrenyls beschrieben. Bei Einsatz von 3-Chlorpyren geht bei der Sublimation bei etwa 180° eine größere Menge Pyren über, ab 260° sublimiert das ?-2,3'-Dipyrenyl (IX) in kleinen gelblichen Plättchen, die zum Teil zu verzweigten Aggregaten verwachsen sind. Aus Toluol oder Xylol erhält man den Kohlenwasserstoff in gelblichen glänzenden Plättchen mit dem Schmp. 321 bis 322° (unkorr.). Er ist schwerlöslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, gut in Toluol und Xylol; die Lösungen fluoreszieren blauviolett. Konz. Schwefelsäure löst allmählich mit smaragdgrüner Farbe.

Im UV-Licht der Analysenquarzlampe fluoresziert das reine ?-2,3'-Dipyrenyl (IX) grünblau, die 3,3'-Verbindung (VIII) hell zitronengelb. Ausbeute bei Verwendung von 3-Chlorpyren etwa 10%, bei Verwendung von 3-Brompyren 25 bis 30%.

$C_{32}H_{18}$. Ber. C 95,52, H 4,48. Gef. C 95,32, H 4,53.

Aluminiumchloridbackschmelze der Dipyrenyle (VIII, IX) und des Pyrens.

Beim Verbacken eines Gemenges von 1 g 3,3'-Dipyrenyl (VIII) mit 6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 130° erhält man nach etwa einstündiger Reaktionsdauer und durch übliche Aufarbeitung ein Rohprodukt, aus dem sich durch Vakuumsublimation das Dinaphthoperylen II gewinnen läßt. Dieser Kohlenwasserstoff sublimiert über 300°, vorher geht ab 160° etwas Pyren und ab 260° wenig unverändertes Dipyrenyl über.

Auf analoge Art läßt sich das 2,3'-Dipyrenyl (IX) in das Dinaphthoperylen I verwandeln. Die Ausbeuten sind auch bei diesen beiden Darstellungsmethoden mäßig und betragen höchstens 10%.

Auch durch Verbacken eines Gemenges von 1 Teil Pyren und 5 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 150 bis 160° können die beiden Dinaphthoperylene I und II in geringer Ausbeute gewonnen werden. Durchführung und Aufarbeitung geschieht auf die oben beschriebene Art. Durch fraktionierte Vakuumsublimation des Rohproduktes lassen sich das unveränderte Pyren (etwa 25%), etwas 2,3'-Dipyrenyl (IX) und die beiden Dinaphthoperylene voneinander trennen. Die Ausbeuten an den beiden Kohlenwasserstoffen I und II sind sehr gering, die Menge von I überwiegt.

Über das Laserpitin*.

(II. Mitteilung.)

Von

F. Wessely, H. Kuhn und R. Daxner.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 20. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

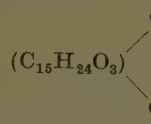
Durch die Resynthese des Tetrahydrolaserpitins aus Methyl-äthyl-essigsäure-anhydrid und Laserol wird bewiesen, daß dieser Stoff, der bei der Ozonolyse des Laserpitins entsteht, kein Sekundärprodukt darstellt. Zum gleichen Schluß führen auch die Ergebnisse der Lithiumaluminiumhydrid (LAH)-Reduktionsversuche. Die Funktion der 5 Sauerstoffatome des Laserols $C_{15}H_{26}O_5$ wird diskutiert.

In der I. Mitteilung[1] über diesen Gegenstand wurde über Versuche berichtet, die von *Späth* und *Gandini-Kesztler* durchgeführt wurden. Die wesentlichsten Ergebnisse waren: 1. Die Sicherstellung der Formel des Laserpitins $C_{25}H_{38}O_7$. 2. Der Befund, daß bei der Ozonolyse des Naturstoffes ein kristallisiertes Produkt entsteht, dem die Formel $C_{15}H_{26}O_5$ zukommt. Der Beweis für die Vermutung, daß es sich bei diesem Stoff um das „native" Laserol handelt, konnte nicht erbracht werden, da Versuche einer Resynthese des Tetrahydrolaserpitins fehlschlugen.

Diese ist uns nun nach vielen Versuchen gelungen. Durch Einwirkung von Methyl-äthylessigsäure-anhydrid auf das bei der Ozonolyse des Laserpitins entstehende Laserol erhielten wir einen Stoff, der nach Schmp., Drehung und Analyse mit dem *Tetrahydrolaserpitin* (durch Hydrierung von Laserpitin erhalten) identisch war. Auch noch andere Versuche, über die weiter unten berichtet werden wird (Reduktion mit LAH), liefern einen weiteren Beweis für die „Nativnatur" des Laserols.

* Herrn Reg.-Rat Dr. *F. Morton*, Hallstatt, sind wir für die Hilfe bei der Beschaffung des Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

[1] *E. Späth* und *F. Gandini-Kesztler*, Mh. Chem. **83**, 1301 (1952).



Laserpitin: $R = CH_3—CH=C(CH_3)—CO—$.

Tetrahydrolaserpitin: $R = CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CO—$.

Laserol: $R = H$.

Bei der näheren Untersuchung der Ozonolyse des Laserpitins konnten wir neben 72% Laserol Brenztraubensäure und Acetaldehyd isolieren. Es ist also nach diesen Befunden sicher, daß das Laserol entsprechend den Annahmen von *Späth* und *Gandini-Kesztler* durch Hydrolyse des primär gebildeten Di-Brenztraubensäureesters des Laserols, die auf Grund von Erfahrungen an anderen Brenztraubensäureestern[2] leicht erfolgen wird, entsteht.

Das *Laserol* wurde von uns näher untersucht. Es ist mit einem $[\alpha]_D^{16°} = +177°$ optisch aktiv und seine Formel kann auf Grund unserer Ergebnisse mit $C_{15}H_{26}O_5$ als gesichert gelten, womit auch die Formel des Laserpitins gestützt erscheint. Bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung findet man eine 4 aktiven Wasserstoffatomen entsprechende Methanmenge. Es lassen sich aber durch Acetylierung je nach den Reaktionsbedingungen nur ein Mono- bzw. ein Diacetat gewinnen. Es müssen also noch andere Gruppierungen im Molekül enthalten sein, die für die Bildung der restlichen 2 Methanmoleküle verantwortlich sind. Diese Gruppierungen sind auch noch im Laserpitin enthalten, da auch dieser Stoff eine 2 aktiven Wasserstoffatomen entsprechende Methanmenge ergibt. Über ihre Natur können wir noch keine Angaben machen.

Die *Funktion der 5 Sauerstoffatome* des Laserols ist also noch nicht restlos geklärt. *Zwei* liegen als *Hydroxyl*gruppen vor. Während die Einwirkung von Carbonylreagenzien sowohl beim Laserol als auch beim Laserpitin keine entsprechenden Derivate lieferte, fanden wir im UV-Spektrum (Abb. 1) des Laserols, seiner Acetylverbindungen und des Tetrahydrolaserpitins eine Bande bei 287 mμ, die für eine *Carbonylgruppe* spricht. Auch wenn durch diesen Befund, der noch durch ein anderes Ergebnis (vgl. die Reduktion mit LAH) gestützt wird, die Gegenwart einer Carbonylgruppe als gesichert angenommen wird, bleiben noch 2 O-Atome in ihrer Funktion unbekannt. Für eine von *Morgenstern*[3] angenommene Laktongruppe können wir keine positiven experimentellen Beweise anführen, sondern im Gegenteil sprechen, wie weiter unten ausgeführt werden wird, Ergebnisse der LAH-Reduktion dagegen.

Nach der Methode von *Kuhn-Roth* scheint zumindest eine C-Methyl-

[2] *A. Skrabal, F. Pfaff* und *H. Airoldi*, Mh. Chem. **45**, 143 (1924).

[3] *O. Morgenstern*, Mh. Chem. **33**, 709 (1912).

gruppe vorzuliegen. Versuche, durch oxydative Methoden einen tieferen Einblick in den Bau des Laserolmoleküls zu gewinnen, haben noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

Wir haben uns auch mit der *LAH-Reduktion* des Laserpitins, seines Tetrahydroproduktes und des Laserols beschäftigt. Zunächst stellten wir fest, daß dabei aus allen angeführten Stoffen ein *gemeinsames Reduktionsprodukt* entsteht, dem die Formel $C_{15}H_{28}O_5$ zukommt. Dies ist, wie bereits erwähnt, ein weiterer Beweis für die „Nativnatur" des Laserols. Aus Laserpitin und Tetrahydrolaserpitin erhielten wir außerdem den Tiglinalkohol bzw. 2-Methyl-butanol-1.

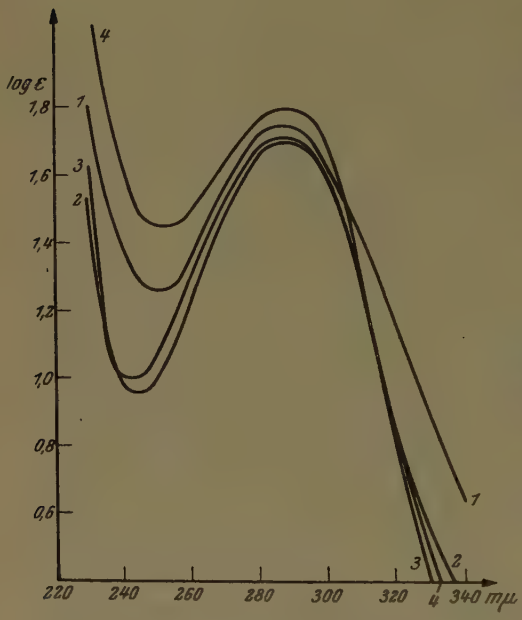


Abb. 1. Kurve 1: Laserol $\lambda_{max} = 289$ mμ; log ε = 1,75,
Kurve 2: Monoacetyllaserol $\lambda_{max} = 288$ mμ; log ε = 1,71,
Kurve 3: Diacetyllaserol $\lambda_{max} = 289$ mμ; log ε = 1,70,
Kurve 4: Tetrahydrolaserpitin $\lambda_{max} = 287$ mμ; log ε = 1,80.

Die Verbindung $C_{15}H_{28}O_5$ ergibt bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung 5 aktive Wasserstoffatome. Leider ist die Gewinnung von kristallisierten Acylprodukten noch nicht gelungen, so daß wir noch keine genauen Angaben über die Zahl der Hydroxylgruppen machen können. Wir glauben aber als sicher annehmen zu können, daß die *zwei Hydroxylgruppen* des Laserols erhalten geblieben sind. Die in den Ausgangsprodukten der LAH-Reduktion festgestellte Carbonylbande im UV-Spektrum ist im Reduktionsprodukt verschwunden, was mit der *Reduktion einer Carbonylgruppe* zu einem Hydroxyl erklärt werden kann. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der festgestellten Molekularformel, die um 2 H-Atome mehr enthält als das Ausgangsmaterial Laserol. Dieser neu entstandenen Hydroxylgruppe entspricht ein weiteres aktives Wasserstoffatom. Es bleibt also noch die Natur der restlichen 2 aktiven Wasserstoffatome zu klären. Wir vermuten, daß es sich bei diesen um die bei der LAH-Reduktion unverändert gebliebenen Gruppierungen handelt, die schon in den Ausgangsmaterialien auf Grund der oben

erwähnten Ergebnisse der *Zerewitinoff*-Bestimmungen enthalten sein müssen.

Das Ergebnis der LAH-Reduktion läßt auch die Gegenwart einer *Laktongruppe* im Laserolmolekül als *unmöglich* erscheinen. Dem Reaktionsverhalten des LAH entsprechend, müßte eine solche bei der Reduktion 2 Hydroxylgruppen liefern und eine Verbindung ergeben, die um 4 Wasserstoffatome reicher sein müßte als die von uns erhaltene ($C_{15}H_{32}O_5$ statt $C_{15}H_{28}O_5$).

Experimenteller Teil.

Ozonisation des Laserpitins.

a) Isolierung des Laserols. Wir konnten durch die weiter unten beschriebene Arbeitsweise die Ausbeute an Laserol gegen die früheren Angaben[1] wesentlich verbessern.

12 g Laserpitin wurden in 60 ml Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch mit 28 l eines Sauerstoff-Ozon-Gemisches (0,0912 g Ozon je Liter) behandelt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 10 l/Std. Anschließend wurde bei 20 bis 25° Badtemp., höhere Temperaturen verschlechtern die Ausbeute, das Lösungsmittel im Vak. verdampft. Es verblieb als Rückstand ein glasiges Öl, das mit 1,3 l Wasser in der von *Späth* und *Gandini-Kesztler*[1] angegebenen Weise zersetzt und aufgearbeitet wurde. Die Gesamtausbeute des bereits ziemlich reinen Produktes betrug 5,47 g (72%). Der Schmp.[4] ist, wie bereits *Späth* und *Gandini-Kesztler* angegeben haben, selbst nach mehrmaligem Umlösen und Destillieren unscharf und liegt bei 189 bis 193°. Ab 182° tritt schwaches Sintern und Sublimation auf. Das Löslichkeitsverhalten wurde von obigen Autoren bereits angegeben. Wir haben Laserol aus einem Gemisch von Essigester-Chloroform oder aus Essigester allein umgelöst, bzw. aus einer konz. methanol. Lösung mit Äther ausgefällt.

$[\alpha]_D^{16°} = +177°$ (0,0339 g Substanz in 1 ml Methanol). C-Methyl = = 7,92%, entspricht 0,84 Mol C-Methyl. *Zerewitinoff*-Bestimmung: 4,06 akt. H (in Pyridin, Kälte). Das UV-Spektrum des Laserols in abs. Äthanol gelöst, zeigt in Abb. 1 Kurve 1.

b) Isolierung der übrigen Ozonidspaltprodukte. Nach der Abtrennung von kristallisiertem Laserol verblieb nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels ein dunkelgefärbtes öliges Produkt. Dieses wurde in Äther gelöst und mit 10%iger Natriumbikarbonatlösung geschüttelt. Die beim Verdampfen des Äthers erhaltenen Neutralteile stellen ein braunes Öl dar, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die $NaHCO_3$-Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen. Das nach Entfernen des Äthers erhaltene Öl lösten wir in Wasser und versetzten mit einer salzsauren wäßrigen Phenylhydrazinlösung. Nach kurzer Zeit schied sich ein Phenylhydrazon in Form blaßgelber Nadeln ab, die aus Alkohol umgelöst von 196 bis 198° schmolzen. Im Gemisch mit synth. Brenztraubensäure-phenylhydrazon trat keine Depression ein.

Wurde zu Beginn der Hydrolyse des Ozonids in eine vorgelegte salzsaure

[4] Sämtliche Schmp. wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* durchgeführt.

p-Nitrophenylhydrazinlösung destilliert, so fiel sofort ein dichter Niederschlag aus, der sich nach seinem Schmp. (126°) als p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds erwies.

Mono- und Diacetyllaserol. 0,1996 g Laserol wurden in 2 ml Pyridin gelöst, mit 2 ml Acetanhydrid versetzt und 5 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Bei der üblichen Aufarbeitung konnten durch Zusatz von Petroläther zur ätherischen Lösung Kristalle erhalten werden, die zunächst von 60 bis 140° allmählich durchschmolzen. Das Gemisch wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Äther in die einzelnen Bestandteile aufgetrennt.

1. Fraktion (Äther leicht löslich): Schmp. 63 bis 64°.

2. Fraktion (Äther schwerer löslich): Schmp. 182 bis 183°, ab 169° Sublimationserscheinungen (Tröpfchen). Im Mischschmp. mit Laserol tritt Depression auf.

Monoacetyllaserol (Schmp. 63 bis 64°).

$C_{17}H_{28}O_6$. Ber. C 62,17, H 8,60, Acetyl 13,09.

Gef. C 62,31, H 8,52, Acetyl 13,29.

Zerewitinoff-Bestimmung: 2,98, 3,1 akt. H (Pyridin, Kälte). Das UV-Spektrum des Monoacetyllaserols in abs. Äthanol gelöst, zeigt in Abb. 1 Kurve 2.

Diacetyllaserol. Nach 65stünd. Einwirkungsdauer von 10 ml Acetanhydrid auf 1,01 g Laserol (gelöst in 7,5 ml Pyridin) bei Zimmertemp. wurde nur die höher schmelzende Fraktion (Schmp. 182 bis 183°) in einer Ausbeute von 1,105 g erhalten.

$C_{19}H_{30}O_7$. Ber. C 61,60, H 8,16, Acetyl 23,23.

Gef. C 61,74, H 8,07, Acetyl 23,36.

Zerewitinoff-Bestimmung: 1,99 akt. H (Pyridin, Kälte). Das UV-Spektrum unterscheidet sich nicht von dem des Monoacetylproduktes (siehe Abb. 1).

Die *Zerewitinoff*-Bestimmungen, die von uns am Laserpitin a) und Tetrahydrolaserpitin b) durchgeführt wurden, ergaben folgende Werte:

a) 1,95, 1,96 akt. H (Pyridin, Kälte).

b) 1,88 akt. H (Pyridin, Kälte).

Resynthese des Tetrahydrolaserpitins. Veresterung des Laserols mit Methyläthylessigsäureanhydrid.

1 g Laserol wurde in 8 ml Pyridin gelöst, mit 8 ml Methyläthylessigsäureanhydrid versetzt und 30 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das etwas braun gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt, die Lösung mit 4%iger HCl und anschließend mit Wasser gewaschen. Den nach Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand haben wir im Wasserstrahlvak. vom Hauptteil des Anhydrids befreit und anschließend im Hochvak. destilliert. Bei 0,01 Torr und einer Badtemp. von 185° ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das mit Tetrahydrolaserpitin angeimpft, sofort kristallisierte. Ausbeute an kristallisiertem Produkt: 1,50 g. Die Kristalle zeigten das dem Tetrahydrolaserpitin entsprechende Löslichkeitsverhalten, das heißt, sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmp. lag nach dem Destillieren bei 86 bis 91°. Nach einmaligem Umlösen in wenig Petroläther stieg der Schmp. auf 92 bis 93°. Das synthetische Produkt zeigte im Mischschmp. mit aus Laserpitin durch Hydrierung erhaltenen Tetrahydrolaserpitin vom Schmp. 91 bis 93° keine Depression.

Tetrahydrolaserpitin (synth.).

$C_{25}H_{42}O_7$. Ber. C 66,04, H 9,31. Gef. C 66,11, H 9,34.

Vergleich der opt. Aktivität:

a) Tetrahydrolaserpitin (durch Hydrierung von Laserpitin): $[\alpha]_D^{16°} = +160{,}6°$ (39,6 mg Substanz in 1 ml Pyridin).

b) Resynth. Tetrahydrolaserpitin: $[\alpha]_D^{16°} = +164{,}5°$ (40,8 mg Substanz in 1 ml Pyridin).

Laserolmonotosylat. Zu einer Lösung von 1,5 g Laserol in 6 ml Pyridin wurden 3 g Tosylchlorid, gelöst in 6 ml Pyridin, zugegeben. Nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemp. wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser versetzt und anschließend mit verd. HCl und NaOH gewaschen. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl konnte aus Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht werden. Wir erhielten 1,8 g Tosylat in Form feiner Kristallnadeln. Schmp. 170 bis 171°.

$C_{22}H_{32}O_7S$. Ber. C 59,98, H 7,32, S 7,28. Gef. C 59,61, H 7,06, S 7,15.

Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen noch weitere 0,04 g Monotosylat erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug damit 1,84 g, das sind 81% d. Th.

Reduktion des Laserpitins mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH).

Zu einer kochenden Lösung von 2 g LAH in 400 ml Äther wurde eine Lösung von 5 g Laserpitin in 70 ml Äther langsam zugegeben. Nach 16 Stdn. Sieden auf dem Wasserbad wurde die Lösung erkalten gelassen und mit wenig Wasser versetzt. Durch Zugabe von 150 ml 2 n H_2SO_4 lösten wir die ausgeschiedenen Hydroxyde. Nachdem der Äther rasch abdekantiert worden war, schieden sich aus der ätherischen Lösung farblose Kristalle ab. Die verbliebene wäßr. Lösung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Auf diese Weise konnten noch weitere Kristalle erhalten werden. Gesamtausbeute: 2,03 g (64%). Das Reduktionsprodukt sublimiert im Vak. (0,01 Torr) bei einer Badtemp. von 160°. Es ist in Äther sehr schwer, in Benzol, Dioxan, Essigester schwer, in Aceton mäßig und in Methanol leicht löslich. Es läßt sich aus einem Gemisch Methanol-Äther oder aus Essigester umkristallisieren. Der Schmp. sowohl des mehrmals umgelösten als auch des sublimierten Produktes ist unscharf und erfolgt unter Zersetzungs- und Umwandlungserscheinungen. Bei 172° tritt Tröpfchenbildung unter gleichzeitiger Umwandlung der Kristalle ein. Der eigentliche Schmelzvorgang vollzieht sich von 209 bis 212°. Im UV-Spektrum konnte keine Absorption mehr beobachtet werden. Beim Erhitzen mit Lauge kann kein Verbrauch festgestellt werden.

Aus der ätherischen Mutterlauge der oben beschriebenen Kristalle wurden durch Entfernen des Lösungsmittels 2,7 g eines Öles erhalten, das wir im Vak. (12 Torr) destillierten. Bei 90° Badtemp. gingen 1,55 g eines farblosen Öles über. Als Rückstand verblieben 1,15 g eines grüngefärbten Öles, das ich im Hochvak. nicht unzersetzt destillieren ließ. Das obige Destillat (1,55 g) wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung schieden sich aus der eingeengten ätherischen Lösung Kristalle ab, die von 108 bis 110,5° schmolzen. Im Gemisch mit synthetischem 3,5-Dinitrobenzoat des Tiglinalkohols trat keine Depression auf.

Reduktion des Tetrahydrolaserpitins mit LAH.

2,118 g Tetrahydrolaserpitin wurden mit 1,043 g LAH in der oben beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Gesamtausbeute an kristallisiertem Reduktionsprodukt: 1,071 g (78%). Schmp. 209 bis 212° unter den gleichen Erscheinungen wie oben angegeben.

Aus der ätherischen Mutterlauge wurde, wie oben angeführt, das 3,5-Dinitrobenzoat des zu erwartenden 2-Methyl-butanol-1 dargestellt. Eine konz. ätherische Lösung dieses 3,5-Dinitrobenzoats wurde mit alkohol. α-Naphthylaminlösung versetzt, worauf sich nach kurzem Stehen das Addukt in Form roter Kristalle abschied. Schmp. 100,5 bis 101,5°. Im Mischschmp. mit dem α-Naphthylaminaddukt des 3,5-Dinitrobenzoyl-2-methylbutanol-1, das durch LAH-Reduktion aus Methyläthylessigsäure dargestellt worden war, trat keine Depression auf.

Reduktion des Laserols mit LAH.

1 g Laserol wurde in die Hülse eines *Soxhlet*-Apparates gegeben und so mit der im Kolben befindlichen siedenden Lösung von 0,5 g LAH in 200 ml Äther in Reaktion gebracht. Nach 36stünd. Reaktionsdauer zersetzten wir das überschüssige LAH mit Wasser (2 ml Wasser je 1 g LAH). Die ausgefallenen Hydroxyde wurden mittels des abgetrennten Äthers im Soxhlet erschöpfend ausgezogen. Bereits während der Extraktion schieden sich im Kolben Kristalle ab, die abgetrennt wurden. Durch Einengen der ätherischen Lösung konnten noch weitere Kristalle gesammelt werden, so daß insgesamt 0,79 g (das sind 77% d. Th.) kristallisiertes Reduktionsprodukt erhalten wurden. Die Kristalle zeigen das gleiche Lösungs- und Schmelzverhalten wie das bei der Reduktion des Laserpitins bzw. des Tetrahydrolaserpitins erhaltene Produkt.

$C_{15}H_{32}O_5$. Ber. C 61,61, H 11,03, M = 292.

$C_{15}H_{28}O_5$. Ber. C 62,47, H 9,79, M = 288.

a) LAH-Reduktionsprodukt des Laserpitins:

Gef. C 62,44, 62,43, H 9,47, 9,31, M = 282 (kryosk. in Campher).

b) LAH-Reduktionsprodukt des Laserols:

Gef. C 62,47, 62,27, H 9,38, 9,66.

Zerewitinoff-Bestimmung: 5,1 akt. H (Pyridin).

Acetylierung des LAH-Produktes.

0,2 g Reduktionsprodukt wurden in 2 ml Pyridin gelöst und mit 2 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 2tägiger Reaktionsdauer wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das hierbei erhaltene farblose Öl war in Äther leicht, in Petroläther schwer löslich. Es konnte nicht in kristallisierter Form gefaßt werden.

Die Mikro-C-, H- und *Zerewitinoff*-Bestimmungen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Über die galvanische Kette: O_2 (an Kohle)/KOH/Zn.

Von

K. Kordesch und F. Martinola.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Katalysierte Sauerstoffelektroden in alkalischen Elektrolyten werden in unbelastetem und stromlieferndem Zustand untersucht. Spannungsmessungen bei verschiedenem p_{O_2} und pH weisen auf eine reversibel arbeitende O_2/H_2O_2-Elektrode hin.

Ionenaktivitäten in konzentrierten KOH-Lösungen werden ermittelt.

Am arbeitenden Element O_2, Kohle/KOH/Zn wird die Abhängigkeit der Klemmenspannung von der Laugenkonzentration untersucht, wobei man mit Hilfe einer neuartigen Unterbrecherschaltung besser reproduzierbare Kurven erhält als bei Ruhespannungsmessungen.

Die Temperaturkoeffizienten der Spannungen belasteter und unbelasteter O_2-Kohleelektroden zeigen verschiedene Vorzeichen.

Das Potential der Zinkelektrode in alkalischer Lösung wird als Funktion des pH, der Temperatur und der Belastung untersucht und die Bildung eines Zink-Hexahydroxokomplexes bestätigt.

In einer früheren Mitteilung von *K. Kordesch* und *A. Marko*[1] wurden Herstellung und Funktion einer neuen katalysierten Kohle-Sauerstoffelektrode beschrieben und deren Anwendung für den Bau einerseits von Primärelementen, anderseits eines Sauerstoffmeßgerätes aufgezeigt. Diese zunächst für den Bedarf der Technik entwickelte Elektrode besteht aus einem porösen Kohlerohr, das nach dem Tränken mit Schwermetallsalzlösungen hoch geglüht wird. Der Sauerstoff der Luft wird an solchen

[1] *K. Kordesch* und *A. Marko*, Österr. Chem.-Ztg. 52, 125 (1951); hier auch Literaturübersicht.

Elektroden so schnell elektrochemisch umgesetzt, daß gegenüber den bisher bekannten O_2-Elektroden die Strombelastbarkeit damit ausgestatteter Elemente bei gleicher Klemmenspannung etwa auf das Zehnfache wächst.

In der vorliegenden Arbeit[2] werden nicht belastete und belastete Elemente vom Typ: O_2, Kohle/KOH/Zn miteinander verglichen; es wird über ihr Verhalten bei Änderungen des *Sauerstoffpartialdruckes*, der *Elektrolytkonzentration* und der *Temperatur* berichtet.

Anlaß zu diesen Untersuchungen gab die Beobachtung, daß die Klemmenspannung *belasteter* Elemente überraschend gut reproduzierbar ist[3], während die Potentiale ruhender Elektroden große Schwankungen aufweisen. Im Zuge der Klärung dieser Fragen wird auch versucht, Kriterien für die Unterscheidung der Funktion einer O_2-Kohleelektrode entweder als O_2/H_2O_2- oder als O_2/H_2O-Elektrode zu gewinnen.

I. Die Bestandteile der Zelle.

a) Die Kohleelektrode: Die Kohleröhren wurden nach früheren Angaben (l. c.[1], S. 128) mit einem Kobalt-Aluminium-Katalysator[4] präpariert. Die Elektroden wurden aber zum Unterschied von den technisch verwendeten Elektroden *nur* mit *Paraffin-Benzin-Lösung* allein hydrophobiert; der — die Widerstandsfähigkeit gegen Durchfeuchtung wesentlich verbessernde — Zusatz von Nitrobenzol wurde wegen der Gefahr einer die Messung verfälschenden Depolarisationswirkung weggelassen. Die Kohleelektroden hatten einen Außendurchmesser von 19 mm, eine Bohrung von 12 mm und waren zur Herstellung einer definierten Grenzfläche Kohle-Lauge bis auf einen Ring von 10 mm Breite durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin abgedeckt. Die innere Höhlung der Elektrode wurde mit Luft gespült, deren relative Feuchtigkeit auf diejenige des jeweils verwendeten Elektrolyten eingestellt wurde. Das Auftreten eines Überdruckes in der Elektrode verhinderte die große obere Ausströmöffnung. Die Anordnung der Zelle zeigt Abb. 1.

b) Die Zinkelektrode: Blättchenzink[5] stellten wir her aus 0,02 mm dicker Zinkfolie (99,995% Zn), die durch Zugabe von 7% Quecksilber spröde gemacht und dann unter Lauge zerrieben wurde; es hat sich als großoberflächiges Elektrodenmaterial sehr konstanter Potentialeinstellung gut bewährt.

c) Die Quecksilberoxydelektrode: Als Bezugselektrode mit *alkalischem* Elektrolyten diente eine Hg/HgO-Elektrode in 1 n, karbonatfreier KOH (vgl. *F. G. Donnan* und *A. J. Allmand*[6]). Für ihr Einzelpotential wurde der Wert $E = 0{,}1100 - 0{,}00011\ (t - 25°)$ benützt; die Spannung der HgO-Elektrode wurde stets gegen eine gesättigte Kalomelelektrode kontrolliert.

[2] Ausführlicher bei *F. Martinola*, Dissertation Universität Wien (1952).
[3] *F. Kornfeil*, Dissertation Universität Wien (1952).
[4] Österr. Pat. Nr. 168040. Hersteller: Wiener Isolierrohr-, Batterie- und Metallwarenfabrik. G. m. b. H.
[5] Österr. Pat. Nr. 169782.
[6] *F. G. Donnan* und *A. J. Allmand*, J. Chem. Soc. London **99**, 845 (1911).

Das Elektrodengefäß nach *Wilsmore*[7] erlaubte den Stromschlüssel stets schnell mit frischem Kaliumchlorid zu füllen. Weitere Einzelheiten siehe Abb. 1.

d) Elektrolytherstellung: Als Stammlösung für die alkalischen Elektrolyte wurde eine gesättigte Lösung von reinstem Kaliumhydroxyd, die nach *R. Fricke*[8] mit Bariumhydroxyd behandelt war, verwendet. Durch Verdünnen wurden die benötigten Konzentrationen hergestellt, die azidimetrisch kontrolliert wurden.

Für die Einstellung von pH-Werten zwischen 9 und 13 benützten wir Natronlauge-Glycin-Mischungen, im sauren Gebiet wurde mit Phosphatpufferlösungen gearbeitet.

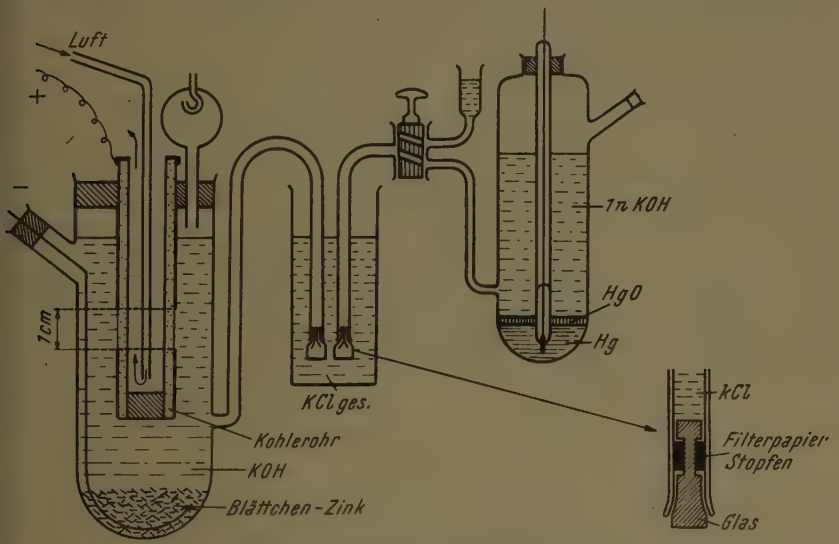


Abb. 1. Die Anordnung der Elektroden.

II. Apparatives.

a) E. M. K.-Messungen: Die Zellenspannungen wurden grundsätzlich in *Kompensationsschaltung* gemessen, mit einer Genauigkeit von ± 0,2 mV bei einem Innenwiderstand der Meßanordnung von rund 1000 Ohm. Als Normalelement diente ein vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen geprüftes *Weston*-Element mit der Spannung 1,0181 V bei 25° C.

b) Einrichtung zur Spannungsmessung an belasteten Zellen: Um die Klemmenspannung einer einzelnen Elektrode oder eines Elements unter Ausschaltung des Spannungsabfalles im Elektrolyten bzw. an den ohmschen Widerständen messen zu können, wurde die von *A. Marko* und *K. Kordesch* für Sauerstoffmeßgeräte entwickelte Schaltung[9] ver-

[7] *N. T. Wilsmore*, Z. Elektrochem. **10**, 685 (1904).
[8] *R. Fricke* und *O. Windhausen*, Z. anorg. Chem. **132**, 283 (1925).
[9] Österr. Pat. Nr. 171 272. Hersteller der Geräte: Wiener Isolierrohr-, Batterie- und Metallwarenfabrik G. m. b. H.

wendet. Die in Abb. 2 gezeigte Anordnung erlaubt es, die Zelle sehr schnell intermittierend zu belasten (was bei einer Frequenz von mindestens 50 Hertz praktisch einer gleichförmigen Stromentnahme entspricht, da die Einstellgeschwindigkeit der Elektrodengleichgewichte wesentlich geringer ist) und zwischen den Belastungszeiten die Spannung zu messen, unbeeinflußt von den Widerstandsverhältnissen in der Zelle.

Um Konzentrationspolarisation im Elektrolyten zu vermeiden, wurde gerührt.

Die Zellen befanden sich in einem auf $\pm$ 0,05° C einstellbaren Thermostaten.

Beschreibung zu Abb. 2: Im Belastungskreis der Zelle *1* liegt ein Vibrator *2*. Dieser schwingt mit etwa 100 Hertz und schaltet in der einen Stellung den Strom über ein Kontrollamperemeter *3* und einen veränderlichen Widerstand *4* ein. Durch einen Kondensator *5* wird der Strom geglättet und eine ruhige Zeigerstellung erreicht. In der entgegengesetzten Stellung wird der Spannungsmeßkreis angeschaltet. Dieser besteht aus einer Kompensationsanordnung *6* mit einem Galvanometer *7* oder einem Röhrenvoltmeter *8*. Der Kondensator *9* wird bei Messungen mit dem *Weston*-Element ausgeschaltet, um Schädigungen durch Ladestromstöße zu vermeiden. Der Unterbrecher *10* schematisiert den Antriebsmechanismus des Vibrators.

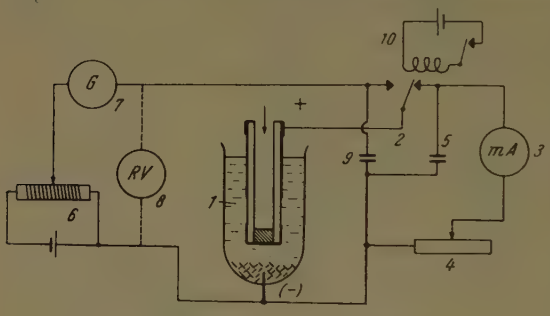


Abb. 2. Prinzipschaltung des Vibratorgerätes.

Belastet wurde stets nur das System O_2, Kohle-Zink. Kontrollspannungsmessungen wurden aber mit Hilfe eines synchron schaltenden zweiten Vibrators während der Belastung auch von der Quecksilberoxydelektrode gegen die Zink- und die Kohleelektrode gemacht, wobei die Summe der Einzelpotentiale die Gesamtspannung ergeben mußte.

III. Die Auswertung der Meßergebnisse.

A. Messungen an der Sauerstoff-Kohleelektrode.

1. E. M. K.-Messungen an unbelasteten Elektroden.

Wie schon l. c.[1], S. 129 und 130 diskutiert, kann theoretisch der Sauerstoff entweder zu Wasser oder zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden. Stellt man hierfür die entsprechenden *Nernst*schen Gleichungen auf und setzt die aus thermischen Daten berechneten E_0-Werte nach *W. M. Latimer*[10] ein, so erhält man für die O_2/H_2O-Elektrode:

[10] *W. M. Latimer*, The Oxydation States of the Elements etc. New York. 1938.

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e = 4\,OH^-; \quad E = 0{,}401 + RT/4F \ln (p_{O_2}/a^4_{OH^-}) \quad (1)$$

und für die O_2/H_2O_2-Elektrode:

$$O_2 + H_2O + 2\,e = HO_2^- + OH^-;$$

$$E = 0{,}076 + RT/2F \ln (p_{O_2}/a_{HO_2^-} \cdot a_{OH^-}). \quad (2)$$

Es kann nun entweder nur die eine der Reaktionen eintreten und das gemessene Potential bestimmen oder es können beide Reaktionen gleichzeitig verlaufen und sich ein Mischpotential ergeben. Tatsächlich haben wir, wie schon l. c.[1], S. 129 berichtet, unter besonderen Bedingungen sehr hohe *Spannungen*, bis praktisch zum Sauerstoff/Wasser-Potential (das heißt bis + 1,23 V gegen die Wasserstoffelektrode), gemessen. Als Ursache dieser Spannungserhöhungen könnte außer der oben erwähnten Mischpotentialbildung auch noch die Mitwirkung von Metall- und Metalloxydspannungen, Graphitoxydpotentialen und Konzentrationsketten (erzeugt durch auswählende Adsorption an der Kohle) in Betracht gezogen werden.

Jedenfalls ist es nicht möglich, durch Spannungsmessungen allein eine Entscheidung über die Funktion der Elektrode zu treffen. Prüft man jedoch die zu den Gl. (1) und (2) gehörigen Differentialquotienten der Spannung, so kann man daraus einen Schluß auf die Reaktionsmechanismen ziehen:

$$dE/d \log p_{O_2} = 0{,}015; \quad dE/d \log a_{OH^-} = -0{,}059, \quad (1a)$$

$$dE/d \log p_{O_2} = 0{,}029;$$

$$dE/d \log a_{HO_2^-} = -0{,}029; \quad dE/d \log a_{OH^-} = -0{,}029. \quad (2a)$$

Den Berichten über die Messungen vorgreifend, sei hier schon erwähnt, daß bei *belasteten* Elektroden die Entscheidung ohne Ausnahme zugunsten der Sauerstoff/*Wasserstoffperoxyd*-Elektrode fiel.

Bei den *Ruhe*spannungsmessungen gab es einige wenige Meßreihen, bei denen die gemessenen Steigungen der Kurven auf ein Mischpotential hindeuteten. Die meisten Kurven, vor allem die mit bereits öfter verwendeten Elektroden aufgenommenen, wiesen jedoch die Neigung der O_2/H_2O_2-Elektrode auf. Aber auch solche *unbelastete* Elektroden, die eine eindeutige O_2/H_2O_2-Charakteristik hatten, zeigten bei der Messung der E. M. K. Schwankungen in der Weise, daß die Werte der Spannungen nur innerhalb der einzelnen Meßreihen gut vergleichbar waren. Erfolgte z. B. vor einer weiteren Meßreihe eine Belastung der Elektrode, oder stand sie längere Zeit in Ruhe, so war die Kurve zwar parallel zur früheren, lag aber tiefer oder höher.

Diese Erscheinung ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine zurückbleibende Restkonzentration an Wasserstoffperoxyd zurückzuführen, die sich an der unbelasteten Elektrode mehr oder weniger schnell ein-

stellt und deren augenblicklicher Wert vom Zustand der Elektrode (z. B. Befeuchtung) und von der Aktivität peroxydzersetzender Zentren (Katalysator, Kohlestruktur) abhängig ist. Gl. (2) zeigt die Abhängigkeit der E. M. K. von der HO_2-Ionenkonzentration. Der Zerfall von H_2O_2 an Kohle in alkalischer Lösung ist[11] eine Reaktion erster Ordnung mit einer Zerfallskonstante k von der geringen Größenordnung 10^{-3} sec.$^{-1}$, so daß sich also H_2O_2-Potentiale in Ruhe nur recht langsam einstellen.

Im *belasteten* Zustand stellt sich dagegen sofort ein dynamisches Gleichgewicht ein zwischen den Vorgängen:

$$\text{Depolarisation } (H_2O_2\text{-Lieferung}) \rightleftharpoons \text{katalytischer Zerfall.}$$

Dabei ist die anfallende Menge H_2O_2 durch die eingestellte Belastung der Zelle nach dem *Faraday*schen Gesetz festgelegt:

$$c_{H_2O_2} = \text{Stromstärke}/2 \cdot F \cdot k.$$

Es liegen also an der belasteten Elektrode wesentlich besser definierte Verhältnisse vor.

Gemäß der Gl. (1) und (2) würde bei $c_{HO_2^-} \sim 10^{-11}$ die O_2 H_2O_2-Elektrode die Spannung der Normal-O_2/H_2O-Elektrode erreichen ($OH^- = 1$, $p_{O_2} = 1$).

Wir finden bei pH $\sim$ 14 (1 n KOH), bei $p_{O_2} = 1$ Atm. und 25° C im Mittel ein Potential von 0,145 Volt (+ 10 mV) gegenüber dem Normalpotential von 0,076 V, es müßte also hier das Produkt $a_{OH^-} \cdot a_{HO_2^-} \sim 10^{-2,4}$ betragen.

Im Belastungsfall steigt die H_2O_2-Konzentration an der Elektrode an, die Spannung sinkt daher (Polarisation). Außerdem sinkt natürlich der Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionszone der Kohleelektrode stark ab, was ein weiteres Sinken der Spannung bewirkt (*Nernst*sche Gleichung!). Eine ausführliche Untersuchung dieser Erscheinungen führte *F. Kornfeil*, l. c.[3] durch.

In alkalischen Elektrolyten bis zu pH $\sim$ 9 funktioniert die Elektrode als H_2O_2-Elektrode gemäß den Gl. (1) und (2); in schwach alkalischen und sauren Lösungen ist dies aber nicht mehr der Fall, wahrscheinlich wegen der zu geringen Dissoziation des H_2O_2. Daß bei einem Luftsauerstoffelement mit Ammonchloridlösung als Elektrolyt bei Zusatz von H_2O_2 die Spannung *steigt*, ist ein Beweis dafür, daß hier keine H_2O_2-Elektrodenfunktion vorliegt. In den erwähnten Ammoniumchlorid-Naßelementen wird die Depolarisationsaufgabe wahrscheinlich von Graphitoxyden übernommen, die nur relativ langsam vom Luftsauerstoff regeneriert werden können. Diese Elemente sind daher auch nur schwach belastbar, ein Zusatz von H_2O_2 wirkt als Depolarisator für den entstehenden Wasserstoff. (Bei überlasteten alkalischen Luftsauerstoffelementen findet man

[11] *R. S. Weiß* und *S. S. Jaffe*, Trans. Electrochem. Soc. **93**, 128 (1948).

übrigens diese Reaktion des angesammelten Wasserstoffes mit dem nicht mehr katalytisch zerlegbaren H_2O_2 ebenfalls: die Elektrode zeigt bei etwa 0,9 Volt, gegen Zink und unter Elimination des Spannungsabfalls am Innenwiderstand der Zelle gemessen, eine überraschend hohe Belastbarkeit und reagiert nicht wie eine reversible H_2O_2-Elektrode.)

Bei Luftsauerstoff-Trockenelementen mit *verdicktem* Ammoniumchlorid als Elektrolyten *fällt* aber die Spannung bei H_2O_2-Zusatz. Hier besteht die positive Elektrode zumeist aus einem Beutel Aktivkohle, mit Ammonchlorid getränkt. Durch auswählende Adsorption an der Kohle wird ein alkalisches Medium geschaffen (die Verdickung verhindert einen Ausgleich) und an den für die Depolarisation wirksamen Kohleflächen erfolgt eine Reaktion entsprechend einer H_2O_2-Elektrode. Genaue pH-Werte in Puppen von Luftsauerstoffelementen gibt *C. Drotschmann*[12] an. Er nimmt die pH-Differenzen zum Anlaß, um die höchsten Ruhespannungen der Ammonchlorid-Trockenelemente rechnerisch zu korrigieren (+ 0,16 Volt) und erhält dann gegen Zink 1,61 Volt, nahezu also die theoretische Spannung einer O_2/H_2O-Elektrode von 1,63 Volt.

Wir haben in eigenen Versuchen die E. M. K. von Ketten mit Zink, *bewegtem* Ammoniumchloridelektrolyten und porösen unkatalysierten Kohleröhren (anstatt der Puppe) gemessen und — wie auch sonst bei Naßelementen — Spannungen bis höchstens 1,50 Volt festgestellt; da in unserer Anordnung die Bildung von lokalen pH-Differenzen, die — wie in Trockenelementen — eine Gegenspannung liefern könnten, unwahrscheinlich ist, hätte die E. M. K. noch höher sein müssen.

Unserer Meinung nach handelt es sich bei den Beobachtungen von Drotschmann ebenfalls um die gelegentlich auftretenden hohen Spannungen von O_2-Elektroden (l. c.[1], S. 129), die man aber noch nicht mit Sicherheit als Potentiale von O_2/H_2O-Elektroden bezeichnen kann. Wir werden das Verhalten von Sauerstoff-Kohleelektroden im pH-Bereich 9 bis 7 und im sauren Gebiet von diesem Gesichtspunkt aus noch näher studieren.

Bezüglich der hohen Spannungen von mit Elektrolyt durchfeuchteten Kohleelektroden siehe auch weiter unten Abschnitt 1 b, 2. Absatz.

a) Die Abhängigkeit des Potentials vom Sauerstoffpartialdruck.

In saurem und neutralem Gebiet ist die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck nicht reproduzierbar. Erst ab pH = 9 reagiert die O_2/Kohleelektrode auf O_2-Partialdruckänderungen.

Versuchsanordnung: Durch die Kohleelektrode wurde zuerst Luft durchgeblasen; nachdem sich ein konstantes Potential eingestellt hatte, wurde ein Gemisch von 99% N_2 und 1% O_2 zugeführt. Anschließend

[12] *C. Drotschmann*, Chem. Weekbl. 47, 265 (1951).

wurde nach 30, 60 und 120 Min. das Potential erneut bestimmt. Der nach (2a) zu erwartende Spannungsrückgang beträgt $0{,}029 \cdot \log \frac{1}{20} = -38$ mV. Die gefundenen Werte finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1. Abhängigkeit des Potentials vom O_2-Partialdruck, pH = 4,5 7,0 8,0 9,0

O_2-Partialdruck		Potential gegen die n-*Wasserstoffelektrode*				6 n-KOH gegen *Zink*
p_{O_2}: 0,2 Atm.	konst.:	0,470	0,443	0,435	0,280	1,547 Volt
p_{O_2}: 0,01 Atm.	0 Min.:	0,470	0,443	0,435	0,279	1,543 Volt
	30 „	0,471	0,443	0,432	0,267	1,529 „
	60 „	0,469	0,444	0,432	0,249	1,511 „
	120 „	0,468	0,443	0,431	0,243	1,509 „
Spannungsdifferenz:		−0,002	0,000	−0,004	−0,037	−0,038 Volt

Versuchsweise wurde der Luft auch Ozon beigemischt, doch ergab sich weder bei belasteten noch bei unbelasteten Zellen ein Meßeffekt, der auf eine zusätzliche Depolarisationswirkung hätte schließen lassen.

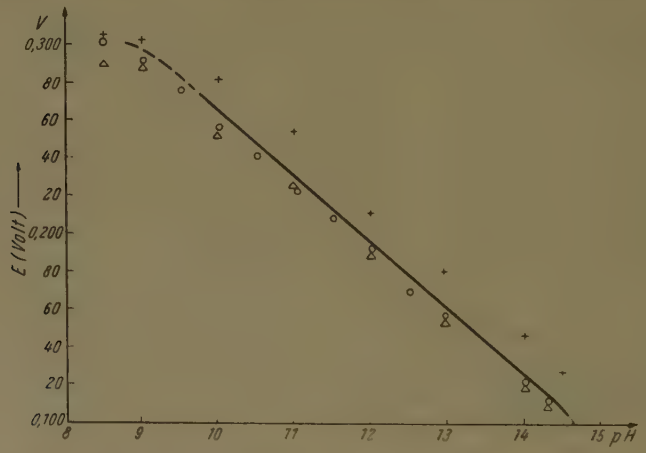


Abb. 3. Das Potential der Sauerstoff-Kohle-Elektrode, p_{O_2} = 0,21 Atm., im pH-Bereich 9 bis 14, bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode. (· ganz neue Elektrode, ○ und △ ältere Elektroden.)

b) Die Abhängigkeit des Potentials von der Hydroxylionenkonzentration.

Für die Abhängigkeit im pH-Bereich 9 bis 14 zeigt Abb. 3 drei Versuchsreihen, welche deutlich die Parallelverschiebung der Kurven verschieden „alter" Elektroden zeigen. Die Gerade liegt um so tiefer, je länger die Elektrode schon benützt war und erreicht einen Endwert.

Bei mittleren Belastungen zeigen diese Kohleelektroden dieselbe unge-schwächte Depolarisationsleistung. Die Neigung aller Geraden ent-spricht Gl. (2a).

Hier sei, um einer Verwechslung vorzubeugen, noch auf eine andere Erscheinung hingewiesen, die auftritt, wenn die Hydrophobierung der Elektrode mit der Zeit nachläßt und diese so weit durchfeuchtet ist, daß die Belastbarkeit infolge Hemmung der Gasdiffusion merklich ab-

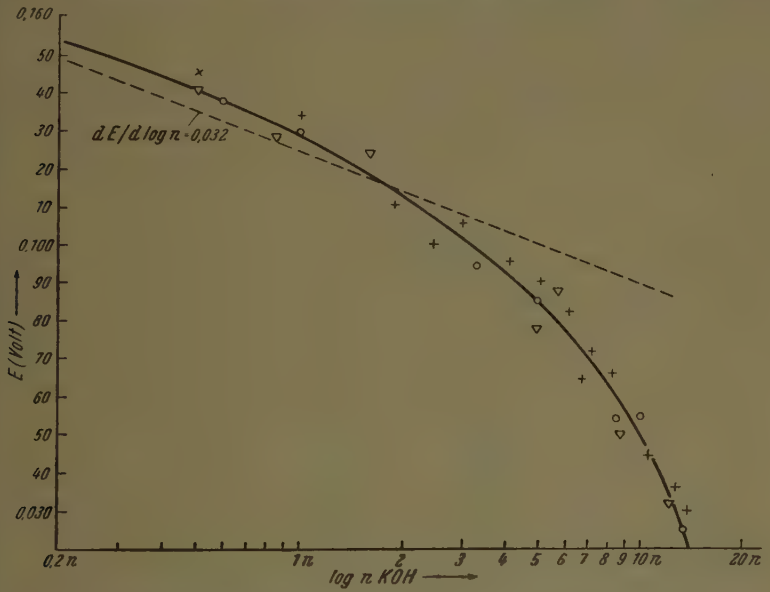


Abb. 4. Das Potential der Sauerstoff-Kohleelektrode in hochkonzentrierter Kalilauge. p_{O_2} = 0,21 Atm. + △ ○ sind verschiedene Meßreihen zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten.

nkt. Solche Kohleelektroden zeigen sonderbarerweise eine abnorm ohe Ruhespannung (z. B. 1,55 V gegen Zn in 6 n KOH) und sind gegen artialdruckänderungen und Wechsel in der Elektrolytzusammensetzung hr unempfindlich. Wahrscheinlich wird durch Karbonatisierung einge-rungenen Kaliumhydroxyds eine pH-Differenz in der Kohle erzeugt, e dann spannungserhöhend wirkt.

Untersucht wurde auch der Bereich zwischen pH 5 und 9 (Phosphat-uffer), doch stellten sich hier die Potentiale sehr langsam und unsicher n. Nur bei einer einzigen Versuchsreihe erhielten wir eine Fortsetzung r in Abb. 3 gezeichneten Geraden zu diesen niedrigen pH-Werten, e der Theorie hätten entsprechen können. Da es sich aber anscheinend n ein Zufallsergebnis handelte, haben wir diesen Teil der Kurve nicht zeichnet.

In einer weiteren Serie von Versuchen wurde als Elektrolyt *konzen-*

trierte Kalilauge bis 13,8 mol/l verwendet. Messungen an so hoch konzentrierten Laugen liegen nur wenige vor (*R. Fricke*[13]). Die in Abb. 4 ausgezogene Kurve stellt einen Mittelwert vieler Messungen dar. Verwendet wurde die Kette:

$$O_2,\ \text{Kohle}/x\ \text{n KOH/KCl ges.}/1\ \text{n KOH/HgO, Hg.}$$

Es handelt sich also um eine Messung der Hydroxylionenaktivitäten. Die Diffusionspotentiale an den Grenzflächen x n KOH/KCl ges./1 n KOH sind aus den Arbeiten von *R. Fricke*[13] bekannt. Für $x = 12$ beträgt die Korrektur etwa 17 mV.

Aus den zwischen pH 9 und 13 gemessenen Werten bekommt man die Steigung der Geraden $dE/d \log c = 0{,}032$, was dem Wert 0,029 nach (2a) sehr nahe kommt.

Tabelle 2. Aktivitätskoeffizienten von KOH.

KOH Mol/l	Aktivitätskoeffizienten:		
	Eigene Messungen	*R. Fricke*	*G. C. Åkerlöf*
0,5	0,71	0,9	0,732
0,8	—	—	0,742
1,0	0,72	0,98	0,756
2,0	1,02	1,03	0,88
3,0	1,4	1,5	1,081
4,0	1,8	2,0	1,35
5,0	2,4	2,7	1,72
6,0	3,4	3,9	2,2
10,0	13	20	3,5

Extrapoliert man diese Gerade zu höheren Konzentrationen, so läßt sich aus den Differenzen zu der gefundenen Kurve (Abb. 4) der Aktivitätskoeffizient berechnen. Die nebensteh. Tabelle 2 enthält also z. B. den Aktivitätskoeffizienten für 1 n KOH . . . 0,72. Danebengestellt sind die Werte, die *R. Fricke*[14] aus Messungen an Quecksilberoxydelektroden (gegen 0,1 n Kalomelelektrode) bei Änderung der Laugenkonzentration erhielt, und in der dritten Spalte sind die Werte von *H. S. Harned*[15] und (für höhere Konzentrationen) von *G. C. Åkerlöf*[16] angeführt. Letztere sind mit Platin-Wasserstoffelektroden ermittelt worden. Zu bemerken wäre noch, daß die Kohleelektroden auch bei höchsten pH-Werten noch einwandfrei funktionieren, während dies bei der Platin-Wasserstoffelektrode nicht ganz sicher ist.

c) Die Temperaturabhängigkeit des Potentials.

Der Temperaturkoeffizient wurde zwischen 12° C und 35° C ermittelt. Höhere Temperaturen waren für die Hydrophobierung der Elektroden

[13] *R. Fricke* und *C. Rohmann*, Z. Elektrochem. **30**, 537 (1924).
[14] *R. Fricke* und *C. Rohmann*, Z. Elektrochem. **30**, 580 (1924).
[15] *H. S. Harned* und *M. A. Cook*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 498 (1937).
[16] *G. C. Åkerlöf* und *P. Bender*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2366 (1948).

ungünstig. Die Laugenkonzentration war 1 Mol/l KOH, Bezugselektrode eine Quecksilberoxydelektrode.

Aus zehn Versuchsreihen mit je 5 Temperaturen ergab sich für die Kette: O_2, Kohle/1 n KOH/HgO, Hg ein Koeffizient von $-0{,}00085$ Volt/°C. Der Temperaturkoeffizient der Halbzelle *O_2, Kohle/1 n KOH* — ist nach Abzug des Hg, HgO/1 n KOH-Halbelements (*F. G. Donnan*[6]) — *— 0,00074 V/Grad.*

Weiters wurde in 6 n KOH der Temperaturkoeffizient der Kohleelektrode in der Kombination mit einer Zinkelektrode bestimmt, da diese Laugenkonzentration technisch meist verwendet wird. Die gesamte Zelle hatte innerhalb des oben angegebenen Temperaturbereiches einen Koeffizienten von $-0{,}0012$ V/Grad. Nach Abzug des Koeffizienten des Zink-Halbelements (siehe später) ergibt sich ebenfalls ein Wert von $-0{,}0007$ bis $-0{,}0008$ V/Grad.

G. W. Heise[17] fand aus kalorischen Messungen, daß der Temperaturkoeffizient eines alkalischen Zn-Luftsauerstoffelementes viel größer als der des Ammoniumchlorid-Luftsauerstoffelementes sein müsse. *C. Drotschmann*[12] bestimmte den Temperaturkoeffizienten von Trocken-NH_4Cl-Luftsauerstoffelementen zu $-0{,}0003$ V/Grad.

2. Messungen an belasteten Kohle-O_2-Elektroden.

Die Anordnung der Kohleelektrode war dieselbe wie bei den Ruhespannungsmessungen, nur wurde in das Glasgefäß noch eine Zinkelektrode eingebaut (siehe Abb. 1). Stromschlüssel zur Bezugselektrode, einer HgO-Elektrode, war wieder gesättigte KCl-Lösung. Zur Messung diente die in Abb. 2 dargestellte Schaltung. Die Spannungsmessung wurde erst dann begonnen, wenn die Spannung nach Einschalten des Stromes konstant blieb, was in der Regel nach etwa 30 Sek. der Fall war. Die Belastung wurde so gewählt, daß bei jeder Kohle derselben Versuchsreihe immer die gleiche Flächenstromdichte (bezogen auf die meßbare äußere Oberfläche der Kohleelektrode) zustande kam. Um eindeutige Verhältnisse zu schaffen, wurde ein Teil der Kohleoberfläche, wie schon erwähnt, abgedeckt.

a) Messungen der Klemmenspannung bei wechselndem p_{O_2}.

Hierüber liegen Beobachtungen von *K. Kordesch* und *A. Marko*[18] vor, weitere werden an anderer Stelle veröffentlicht werden[3]. Die technische Anwendung ist in drei Patentschriften beschrieben[19].

---

[17] *G. W. Heise*, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 173 (1947).
[18] *K. Kordesch* und *A. Marko*, Mikrochem. **36**, 420 (1951).
[19] Österr. Pat. Nr. 167840; 171273; 173302.

b) Die Abhängigkeit der Klemmenspannung von der Konzentration der Kalilauge.

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen ist wesentlich besser als bei den früher beschriebenen E. M. K.-Messungen; die Absolutspannungen verschiedener Elektroden sind aber noch immer etwas verschieden, so daß es sich empfiehlt, bei praktischen Messungen die Elektrode zuerst in eine bekannte Lösung, z. B. eine 1 n KOH einzubringen, ihr Potential festzustellen und sie dann erst in die unbekannte Lösung einzusetzen, worauf man aus der Spannungsdifferenz an Hand der

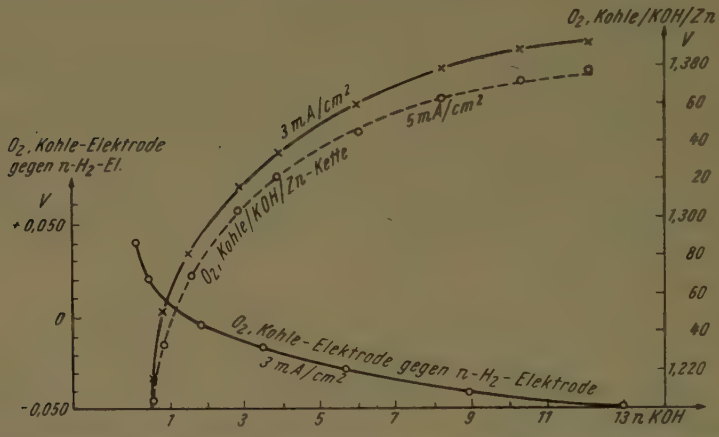


Abb. 5. Die Spannung der belasteten Kohleelektrode gegen die n-H_2-Elektrode und gegen Zink bei zunehmender Laugenkonzentration.

bekannten Kurve die unbekannte OH-Ionenkonzentration ermitteln kann. Mit zunehmender Strombelastung der Elektrode wird die Streuung der Meßergebnisse kleiner.

Für praktische Zwecke ist es übrigens wesentlich einfacher, eine Meßzelle ohne Überführung zu verwenden, also z. B. ein Kohle-Zink-Element mit der zu prüfenden Lauge als Elektrolyt. Aus diesem Grunde wurden auch die Zinkpotentiale genau festgestellt (siehe Abschnitt B). Die Eichung der Zelle erfolgt mit einer bekannten Lauge.

Abb. 5 zeigt das Potential der Sauerstoff-Kohleelektrode bei verschiedenen Laugenkonzentrationen gegen die n-Wasserstoffelektrode und das Potential der Kette (ohne Überführung) O_2, C/KOH/Zn. Strombelastung 3 und 5 mA pro cm². Unter 1 mA/cm² streuen die Werte schon stark, über 10 mA/cm² treten Differenzen durch Konzentrationspolarisation auf.

c) Der Temperaturkoeffizient (T. K.) belasteter Kohleelektroden.

Der T. K. ist bei Belastungen zwischen 3 und 10 mA pro cm² Kohleberfläche von der entnommenen Stromstärke praktisch unabhängig. Zu bemerken ist vor allem, daß der T. K. der *arbeitenden* Kohleelektrode und übrigens auch des Kohle-Zink-Elements) *positiv* ist, im Gegensatz zur ruhenden Elektrode. Es ergaben sich keine wesentlichen Verschiedenheiten, ob in 1 n KOH (gegen HgO-Elektrode) oder in 6 n KOH gegen Zink gemessen wurde. Der T. K. der O_2-Kohleelektrode betrug im Bereich zwischen 12 und 35° C bei einer Belastung von 5 mA/cm² *– 0,0005 Volt/Grad.*

Die Messungen stehen im Einklang mit Beobachtungen an arbeitenden technischen Luftsauerstoffelementen (alkalischer Elektrolyt!). Diese zeigen bei höheren Außentemperaturen auch höhere Klemmenspannungen. Wie wir später sehen werden, ändert der T. K. des Zink-KOH-Halbelements sein Vorzeichen bei Belastung nicht; für den oben erwähnten Vorzeichenwechsel des T. K. des Elements O_2, C/KOH/Zn wird man also die Ursache im Reaktionsmechanismus der Kohleelektrode zu suchen haben. Es dürfte sich um eine Erhöhung der Depolarisationsgeschwindigkeit handeln, sei es durch Beschleunigung der Gasdiffusion oder durch schnellere Zersetzung des gebildeten H_2O_2 am Katalysator.

B. Die Zinkelektrode in alkalischem Medium.

Über das Potential der Zinkelektrode in einem alkalischen Elektrolyten finden sich in der Literatur spärliche und teilweise widersprechende Berichte[20, 21, 22, 23]. Dazu kommt noch, daß sich die Angaben von Elementspannungen immer auf mehr oder weniger amalgamiertes Zink beziehen[17]. Wir verwendeten wegen seiner hohen Spannungskonstanz das schon beschriebene Blättchenzink; als Elektrolyt wurde immer *frische* Kalilauge eingefüllt, um Fehler durch Zinkatsättigung zu umgehen.

Die Spannungswerte wurden in Kompensationsschaltung gegen eine Quecksilberoxydelektrode mit ges. KCl als Stromschlüssel gemessen und auf die n-Wasserstoffelektrode umgerechnet. Auftretende Flüssigkeitspotentiale wurden nicht in Rechnung gestellt. Der Innenwiderstand stromliefernder O_2-Kohle-Zink-Zellen wurde mit Hilfe der Vibratorschaltung eliminiert.

---

[20] *Gmelin*, Bd. IV/1. 1911.
[21] *Landolt-Börnstein*, Ausgabe 1923, S. 1027.
[22] *H. G. Dietrich* und *J. Jonston*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1419 (1927).
[23] *N. T. Wilsmore*, Z. physik. Chem. **35**, 327 (1900).

a) Die Abhängigkeit der Spannung von der Laugenkonzentration.

Gemessen wurde bei 25° im Thermostaten. Die E. M. K.-Werte der unbelasteten Zinkelektrode waren auf 5 mV genau reproduzierbar. Die erhaltenen Meßwerte zeigt Abb. 6. Im unteren Teil der E/pH-Kurve, zwischen 0,3 und 2 n KOH hat die Kurve die Steigung $dE/d \log n = 0{,}12$, was mit einer Komplexbildung

$$Zn + 4\,OH^- = [Zn(OH)_4]^{--} + 2\,e$$

übereinstimmt. Zwischen 3 und 4 n KOH wird die Steigung der Kurve

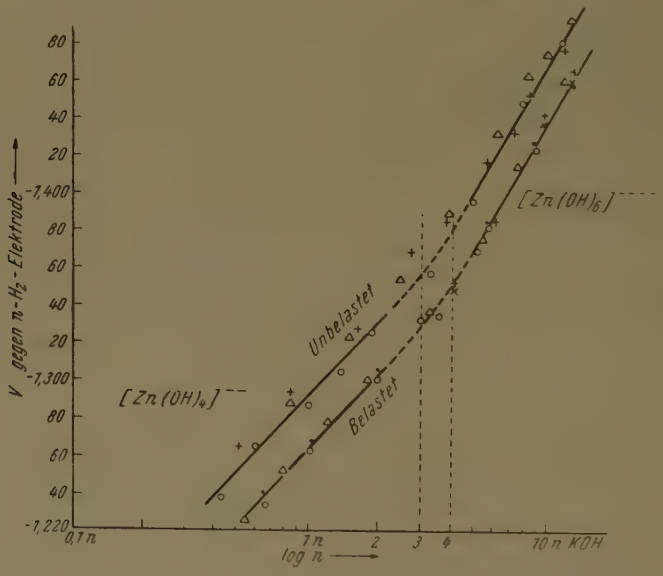


Abb. 6. Das Verhalten der belasteten und unbelasteten Zinkelektrode in Lauge.

steiler, bis zu $dE/d \log n = 0{,}18$; dies deutet auf die Bildung des Komplexes $[Zn(OH)_6]^{----}$ hin.

Tatsächlich wurde aus hochkonzentrierten Laugen der Hexahydroxokomplex als Barium- und Strontiumverbindung schon isoliert[24].

Betrachtet man im Diagramm der Abb. 6 noch die Abhängigkeit der Spannung einer *belasteten* Zinkelektrode von der Laugenkonzentration so erfolgt hier das Umbiegen ebenfalls zwischen 3 n und 4 n KOH. Berücksichtigt man die Spannungsdifferenz von 30 mV, die durch den Polarisationsspannungsabfall an der belasteten Zinkelektrode entsteht (siehe unten), so rückt dadurch die Kurve wieder an die gleiche Stelle

[24] *R. Scholder* und *H. Weber*, Z. anorg. Chem. **215**, 355 (1933). — *R. Scholder* und *C. Hendrich*, ibid. **241**, 76 (1939).

ie bei den E. M. K.-Messungen, die einzelnen Meßpunkte sind aber viel esser reproduzierbar. Belastet wurde gegen eine Kohle-O_2-Elektrode. Bei einem Querschnitt des Elektrodengefäßes von 12 cm^2 betrug er Polarisationsspannungsabfall an der Blättchenzinkelektrode (deren berfläche natürlich viel größer als 12 cm^2 war) bei einer Belastung der elle mit 40 mA nur 30 mV, welcher Wert aber zeitlich sehr gut konstant ieb und von der Laugenkonzentration unabhängig war (über die viel rößere Polarisation an der Kohleelektrode vgl. l. c.[3]).

b) Die Temperaturabhängigkeit der Zinkelektrode.

Gemessen wurde wieder im Bereich zwischen 12 und 35° C. Der . K. des Potentials in 1 n KOH beträgt — 0,0004 V/Grad. In 6 n OH liegt er etwas höher bei — 0,0005 V/Grad.

Belastete Zinkelektroden zeigen einen T. K. von etwa — 0,0003 V/Grad, as mit dem für belastete alkalische Luftsauerstoffelemente von uns fundenen Wert von + 0,0002 V/Grad und Einsetzen des für die O_2, ohle-Elektrode bestimmten Wertes von + 0,0005 V/Grad (siehe 2 c) t übereinstimmt.

Über den Austausch von Hydroxyl gegen Chlor bei Einwirkung von Sulfochloriden.

Von

D. Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 7. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

An Hand der Beispiele der *Ullmann-Nádai*schen Reaktion und der Indolinbildung aus o-Amino-β-phenyläthylalkohol und Sulfochloriden in Gegenwart von Natronlauge wird erläutert, daß beim Austausch von Hydroxyl gegen Chlor bei Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden zumindest bei Anwesenheit von säurebindenden Substanzen primär der Ester der betreffenden Sulfosäure entsteht. Erst der hierbei (z. B. als Pyridinhydrochlorid) auftretende Chlorwasserstoff kann eine Spaltung dieses Esters unter Bildung des Chlorderivats und der Sulfosäure bewirken.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] wurde über die Reaktionsweise von Carbon- und Sulfosäureestern aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole, des Phenols und 2,4-Dinitrophenols mit Pyridinhydrohalogeniden berichtet. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen lassen einen erweiterten Einblick in den Mechanismus einer Anzahl von Reaktionen zu, weshalb hier über die Bearbeitung einiger solcher Umsetzungen berichtet werden soll.

Über den Mechanismus der *Ullmann-Nádai*schen Reaktion

Der Austausch des phenolischen Hydroxyls gegen Chlor beim Umsatz von Polynitrophenolen mit Sulfochloriden in Gegenwart von tertiären Alkylanilin wurde erstmalig von *F. Ullmann* und *G. Nádai*[2] beobachtet und später vielfach zur Gewinnung aromatischer Polynitrochlorver-

---

[1] *D. Klamann*, Mh. Chem. **83**, 1398 (1952).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1870 (1908).

bindungen herangezogen[3], ohne daß eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes gelang.

Erst *W. Borsche* und *E. Feske*[4] haben versucht, einen Einblick in den Mechanismus zu erhalten. Dem wahren Reaktionsverlauf schon recht nahe, ließen sie sich jedoch durch die leichte Spaltbarkeit der N-[3,5-Dinitrotolyl-2]- und -4]-pyridinium-p-toluolsulfonate durch 5 n wäßrige Salzsäure im Bombenrohr, bei der ebenfalls die entsprechenden Dinitrochlortoluole entstehen, dazu verleiten, die Bildung eines quaternären Salzes als Zwischenstufe anzunehmen.

Auf Grund der genannten eigenen Untersuchungen[1] war jedoch weitaus wahrscheinlicher, daß die Polynitrochlorbenzolbildung auf einer Reaktion zwischen dem Polynitrophenolester selbst und dem Hydrochlorid der verwendeten tertiären Base beruht. Auch entsprach die von *Borsche* und *Feske* als Beweis für die intermediäre Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen herangezogene Umsetzung der Pyridinium-p-toluolsulfonate mit wäßriger Salzsäure in keiner Weise den Bedingungen der *Ullmann-Nádai*schen Reaktion, bei der völlige Wasserabwesenheit herrscht[5] und der gebildete Chlorwasserstoff sofort vom tertiären Anilin gebunden wird, so daß er offenbar nur in Form des Hydrochlorids der Base auf den entstandenen Sulfosäureester einwirken kann.

Da eine ähnliche Chlorierungsreaktion, wie sie bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydroxylgruppen stattfindet[6], für Sulfochloride auf Grund der bereits erwähnten Untersuchungen[1] sowie weiterer Arbeiten über die Reaktionsweise von Sulfamiden[7] ebenfalls ausgeschlossen werden mußte[8], wurden entsprechende Versuche unternommen, um die obige eigene Annahme zu beweisen.

Tatsächlich konnte hierbei festgestellt werden, daß das quaternäre Salz aus 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat und Pyridin bei Reaktion mit dem Hydrochlorid dieser Base unter vergleichbaren Bedingungen

[3] *F. Ullmann* und *W. Bruck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3932, 3939 (1908). — *F. Ullmann* und *S. M. Sané*, ebenda **44**, 3732 (1911). — *W. Borsche*, ebenda **51**, 1339 (1918). — *S. M. Sané* und *S. S. Joshi*, J. Chem. Soc. London **1924**, 1481; J. Indian Chem. Soc. **5**, 299 (1928); **9**, 59 (1932). — *S. S. Joshi*, ebenda **10**, 677 (1933). — Vgl. auch *F. Bell*, J. Chem. Soc. London **1931**, 609. — *N. B. Sen*, Proc. Nat. Acad. Sci. India **7**, 218 (1937).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 150 (1927).

[5] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 460 (1951).

[6] Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. z. B. *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1940, 7. Aufl., S. 542, und 7. Aufl. 1952, S. 600.

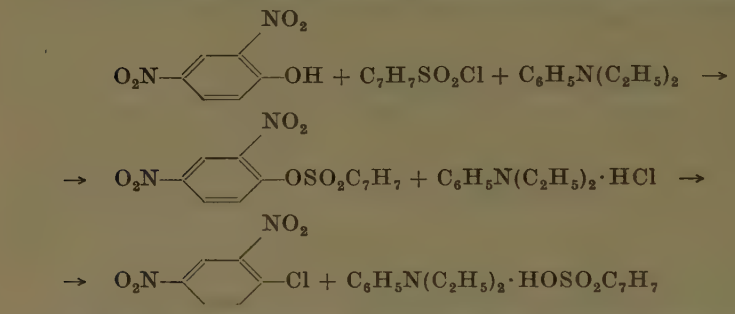
[7] Hierüber wird in Kürze berichtet [siehe Mh. Chem. **84**, 62 (1953)].

[8] Sämtliche Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei Sulfosäurederivaten eine Anlagerungen unter Auffüllung der Elektronenschale des Schwefels stattfinden. Eine theoretische Auswertung dieser Untersuchungen erscheint in Kürze.

nur sehr wenig 2,4-Dinitrochlorbenzol liefert, während man bei der analogen Umsetzung des genannten Esters dieses Chlorderivat leicht in sehr guter Ausbeute erhält.

Es kann demnach eine Bildung der quaternierten Ammoniumsulfonate bei der *Ullmann-Nádai*schen Reaktion nur als störende Nebenreaktion betrachtet werden, was um so wahrscheinlicher erscheint, als das wesentlich leichter zu quaternierende Pyridin unter den Bedingungen dieser Reaktion im Gegensatz zum Diäthylanilin kein Chlorderivat, sondern nur die Pyridiniumverbindung ergibt[9].

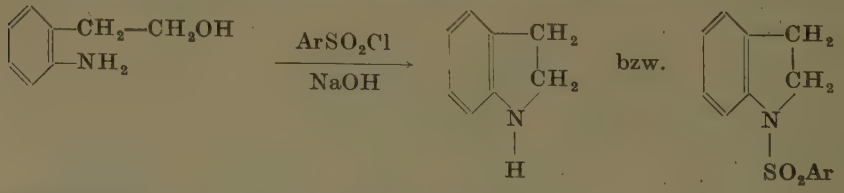
Der Mechanismus der Reaktion dürfte daher folgender sein:



Aus dem Polynitrophenol und dem Sulfochlorid bildet sich unter der Einwirkung des Diäthylanilins der Sulfosäureester des Polynitrophenols, und das bei dieser Reaktion entstandene Diäthylanilinhydrochlorid spaltet den Ester unter Bildung von Polynitrochlorbenzol und sulfosaurem Diäthylanilin.

Über den Mechanismus der Indolinbildung aus o-Amino-β-phenyläthanol und aromatischen Sulfochloriden.

Bei der Umsetzung von o-Amino-β-phenyläthylalkohol mit Benzol- oder p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von 10%iger wäßriger Natronlauge beobachteten *G. M. Bennet* und *M. M. Hafez*[10] (*B.* u. *H.*) die Bildung von Indolin und bei Anwendung eines Überschusses an Sulfochlorid die des entsprechenden Sulfonylderivats der cyclischen Base.



[9] *K. Freudenberg* und *H. Hess*, Ann. Chem. **448**, 121 (1926). — *R. S. Tipson*, J. Org. Chem. **9**, 235 (1944).

[10] J. Chem. Soc. London **1941**, 287, 652.

Bei Verwendung von Pyridin als salzsäurebindendem Mittel haben *B.* u. *H.* den gewünschten Arylsulfonamidoalkohol erhalten, und auch mit Acetyl- oder Benzoylchlorid an Stelle der Sulfochloride wurde kein cyclisches Produkt gebildet. Aus N-Acet- und N-Benzamido-β-phenyläthylalkohol konnten mit Sulfochlorid dagegen wiederum die acylierten Indoline erhalten werden, so daß ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten von Carbonsäure- und Sulfochloriden bei dieser Reaktion besteht.

Die Verfasser diskutieren vier Reaktionsmechanismen, von denen sie schließlich denjenigen als wahrscheinlichsten annehmen, der unter primärer Bildung von o-Amino-β-phenyläthylchlorid verlaufen soll[10]. Dieses Chlorid wiederum geht Ringschluß zur cyclischen Base ein, die gegebenenfalls in das Sulfonylderivat übergeführt wird.

Zur Erhärtung dieser Theorie geben *B.* u. *H.* an, daß es ihnen nicht gelungen ist, den β-Phenyläthylalkohol mit Benzolsulfochlorid und 10%iger Lauge in den Sulfosäureester zu überführen, sondern sie den Alkohol unverändert wiedergewonnen haben. Alkyl-p-toluolsulfonate würden überhaupt „leicht hydrolysiert, und es sei unwahrscheinlich, sie direkt in alkalischer Lösung darstellen zu können". Anderseits konnten die Verfasser nachweisen, daß das o-Amino-β-phenyläthylchlorid mit Alkali ebenfalls Ringschluß zum Indolin erleidet.

Abgesehen von der Tatsache, daß Alkyl-p-toluolsulfonate mit wäßriger Lauge leicht in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden können[11], erschien eine direkte Chloridbildung aus dem Alkohol durch aromatische Sulfochloride besonders in Gegenwart von wäßriger Natronlauge auf Grund von Beobachtungen bei früheren Arbeiten über die Darstellung und Reaktionsweise von Sulfosäureestern[12] sehr unwahrscheinlich und konnte auch bisher nie beobachtet werden. Die von *B.* u. *H.* angegebenen Beispiele für den Austausch von Hydroxyl gegen Chlor durch Carbonsäurechloride finden gleichfalls ausschließlich bei Abwesenheit salzsäurebindender Mittel statt, so daß die Möglichkeit des intermediären Auftretens von freiem Chlorwasserstoff gegeben ist (z. B. tert. Butylchlorid aus tert. Butylalkohol und Acetylchlorid oder Oxalylchlorid).

Die von *B.* u. *H.* durchgeführte Umsetzung von tertiärem Butylalkohol mit p-Toluolsulfochlorid und Pyridin bei 100°, die ebenfalls das Chlorid lieferte, dürfte über eine Sulfosäureester-Zwischenstufe verlaufen[13], und für die zitierte[10] *Ullmann-Nádai*sche Reaktion konnte diese

---

[11] Vgl. hierzu *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 452 (1951) und die dort zitierte Literatur.

[12] Mh. Chem. **82**, 452, 460, 580, 594, 970 (1951); **83**, 463, 870 (1952).

[13] Die Ester tertiärer Alkohole sind besonders leicht durch Halogenwasserstoffe spaltbar. *L. Henry*, Chem. Zbl. **1907 II**, 584. *B. W. Tronow* und *N. Ch. Ssibgatullin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2850 (1929): Die relative Geschwindigkeit der Alkylbromidbildung durch HBr in Eisessig bei 18 bis 21° ist z. B. für tert. Butylacetat um sechs Zehnerpotenzen größer als für n-Butylacetat.

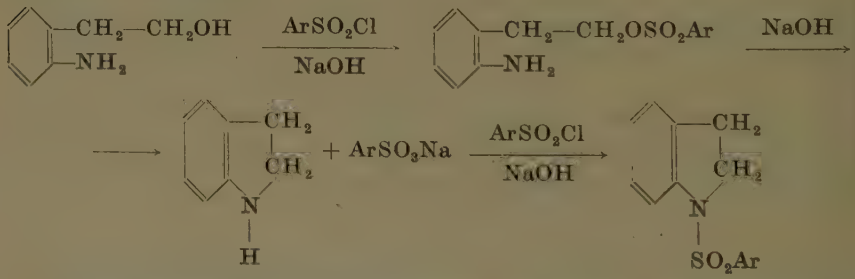
Sulfosäureesterstufe in der vorliegenden Arbeit wiederum nachgewiesen werden. Auch durch aliphatische Sulfochloride wird nach D. R. P. 742927 eine Alkylchloridbildung aus Alkoholen ausdrücklich nur „in Abwesenheit kondensierender und säurebindender Stoffe" bewirkt.

Schließlich konnte jetzt durch entsprechende eigene Untersuchungen festgestellt werden, daß sich der β-Phenyläthylalkohol nicht nur in Gegenwart von Pyridin[14], sondern (entgegen den Beobachtungen von *B.* u. *H.*[10]) auch mit Hilfe von 10%iger Natronlauge sowohl durch Benzol- als auch p-Toluolsulfochlorid leicht in ausgezeichneter Ausbeute in die betreffenden Sulfonate überführen läßt und somit die Bildung von Sulfosäureestern bei der Reaktion von o-Amino-β-phenyläthylalkohol mit Sulfochloriden absolut möglich ist.

Die vorstehenden Ergebnisse machen die Annahme einer intermediären Chloridstufe im Falle der genannten Indolinbildung[10] weitgehend unwahrscheinlich und auch unnötig, da der Sulfosäureester einerseits die gleiche Reaktionsweise, anderseits jedoch eine noch erheblich größere Reaktionsfähigkeit als das Chlorid besitzen müßte[15].

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen lassen somit lediglich folgende zwei Reaktionsmechanismen möglich erscheinen:

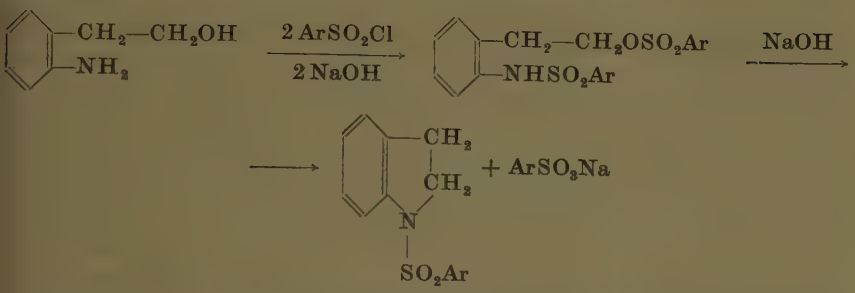
1. Der o-Amino-β-phenyläthylalkohol reagiert mit dem Sulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge zunächst unter Bildung des o-Amino-β-phenyläthylsulfonats, das durch innere Selbstalkylierung in das sulfosaure Salz des Indolins übergeht. Aus der in Freiheit gesetzten Base wird bei Anwesenheit überschüssigen Sulfochlorids das Sulfonylderivat des Indolins gebildet.



2. Der o-Amino-β-phenyläthylalkohol wird sowohl am Stickstoff als auch am Sauerstoff tosyliert und bildet das Sulfamidophenyläthylsulfonat, das in Gegenwart von Lauge unter Selbstalkylierung in das Sulfonylderivat des Indolins übergeht.

[14] *H. A. Walter*, U. S. P. 2456095.

[15] *D. Klamann, G. Hofbauer* und *F. Drahowzal*, Mh. Chem. **83**, 870, 875 (1952). — Auch bei der *Darzens-Claisen*schen Reaktion läßt sich der Chloressigsäureäthylester durch das Carbäthoxymethyl-p-toluolsulfonat ersetzen: *M. S. Newman* und *B. J. Magerlein*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 469 (1947).



Obwohl der zweite Reaktionsmechanismus prinzipiell möglich wäre[15], ist er jedoch auf Grund nachstehender Ergebnisse[10] weitgehend auszuschließen. Erstens bildete sich bei Umsetzung von genau einem Mol Sulfochlorid pro Mol Aminoalkohol praktisch ausschließlich das freie Indolin, und zweitens ergaben die o-Acylamido-β-phenyläthylalkohole mit Sulfochlorid und Lauge leicht die Acylderivate des Indolins, während aus dem o-Benzolsulfonamido-β-phenyläthylalkohol bei gleicher Behandlung nur sehr geringe Mengen Benzolsulfonylindolin erhalten werden konnten (*B.* u. *H.*[10]). Die Selbstalkylierung von Sulfamidophenyläthylsulfonaten wird nach eigenen Erfahrungen über die Alkylierung von N-Alkyl- und N-Arylsulfamiden mit Sulfosäureestern[15] erst bei etwas schärferen Bedingungen günstiger verlaufen.

Für die Bildung von Indolin aus o-Amino-β-phenyläthylalkohol und Sulfochloriden in Gegenwart von wäßriger Natronlauge ist somit der Reaktionsmechanismus 1 als der weitaus wahrscheinlichste anzunehmen.

Diskussion der Ergebnisse.

Die dargelegten Untersuchungen über die Mechanismen der *Ullmann-Nádai*schen Reaktion und der Indolinbildung aus o-Amino-β-phenyläthylalkohol, Sulfochloriden und Alkali lassen erkennen, daß der Austausch von Hydroxyl gegen Chlor bei Einwirkung aromatischer Sulfochloride zumindest bei Gegenwart von säurebindenden Mitteln primär über eine Sulfosäureesterstufe verläuft. Im Falle geeigneter Bedingungen (so z. B. in Anwesenheit von Hydrochloriden tertiärer Basen bei erhöhter Temperatur) kann erst aus dem gebildeten Sulfosäureester unter Abspaltung der Sulfosäure das betreffende Chlorderivat entstehen.

Die Annahme einer solchen Reaktionsweise der aromatischen Sulfochloride stimmt sowohl mit dem Verhalten anderer Sulfosäurederivate (Ester, Amide)[8] als auch mit der bisherigen Vermutung über die Verseifungsreaktion der Sulfohalogenide[6] überein. Es dürfte also sowohl bei der Hydrolyse als auch bei Veresterungsreaktionen aromatischer Sulfochloride zur Abspaltung eines Arylsulfonylkations kommen, das dann entsprechend zur Sulfosäure bzw. dem Ester reagiert. Direkte

Chlorierungsreaktionen aromatischer Sulfochloride sind offenbar infolge der Unmöglichkeit von Anlagerungen an den Schwefel ausgeschlossen[16].

Findet bei der Einwirkung aromatischer Sulfochloride auf hydroxylhaltige Verbindungen bei Anwesenheit säurebindender Stoffe eine Alkylierungsreaktion statt, so ist ebenfalls eine intermediäre Bildung des Sulfosäureesters anzunehmen, der seinerseits die betreffende Alkylierung bewirkt. Das Auftreten einer primären Chloridstufe ist auch diesfalls auf Grund vorstehender Ausführungen auszuschließen; eine sekundäre Chloridbildung aus dem Ester ist wiederum schon deswegen unwahrscheinlich, weil der Sulfosäureester nicht nur die gleiche Reaktionsweise, sondern auch eine größere Reaktionsfähigkeit als das entsprechende Chlorid besitzen müßte[15], er also zweifellos selbst sofort die Alkylierungsreaktion eingeht. Letztere Annahme erhält eine beträchtliche Stütze in der eigenen Beobachtung, daß die üblichen Alkylierungsreaktionen der Sulfosäureester fast ausschließlich leichter und glatter verlaufen als die Umsetzungen derselben zu Alkylchloriden[12].

Experimenteller Teil.

N-2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat: 6,8 g 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat und 10 ccm Pyridin wurden 30 Min. schwach erwärmt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen. Ausbeute 7,64 g (91,5% d. Th.). Leicht löslich in verd. Salzsäure; umkrist. aus Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. Schmp. 256 bis 257°.

2,4-Dinitrochlorbenzol: a) 2,09 g N-2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat und 20 ccm 5 n HCl wurden 10 Stdn. im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Bei entsprechender Aufarbeitung wurden 0,79 g 2,4-Dinitrochlorbenzol (78,2% d. Th.; Schmp. 52°) und 0,15 g 2,4-Dinitrophenol (16,3% d. Th.; Schmp. 113°) erhalten. Die wäßrige Phase wurde alkalisch wasserdampfdestilliert und im Destillat eine Pyridinbestimmung nach *G. Spacu*[17] durchgeführt. Es wurden 87,3% des als Pyridiniumverbindung eingesetzten Pyridins nachgewiesen, so daß nur unbedeutende Spaltung des Pyridinkerns eingetreten sein konnte.

b) 2,09 g N-2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat und 2,2 g Pyridinhydrochlorid wurden 3 Stdn. im Ölbad von 160 bis 170° erhitzt. Aus der gelben Schmelze konnten 0,19 g unreines 2,4-Dinitrochlorbenzol [18,8% d. Th.; Schmp. (roh) 46 bis 47°] isoliert werden.

c) 4,25 g 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat und 4,0 g Pyridinhydrochlorid wurden 3 Stdn. im Ölbad von 160 bis 170° erhitzt. Aus der goldgelben,

[16] In diesem Zusammenhang sei auch auf den früher zur Erklärung der *Walden*schen Umkehrung der p-Toluolsulfonate optisch-aktiver Alkohole angenommenen Mechanismus hingewiesen, der *vor* der Sulfonatbildung über eine Chloridstufe verlaufen sollte (vgl. z. B. *W. Schlenk*, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, F. Deuticke, Leipzig-Wien, 1932, S. 414) und sich vor allem durch die Untersuchungen von *J. Kenyon, H. Phillips* und Mtb., J. Chem. Soc. London **123**, 44 (1923); **127**, 399, 2552 (1925); **1926**, 2052; **1933**, 173; **1935**, 1072; **1937**, 153 als nicht zutreffend erwiesen hat.

[17] Z. analyt. Chem. **64**, 340 (1924).

klaren Schmelze wurden 1,88 g 2,4-Dinitrochlorbenzol (74,5% d. Th.; Schmp. 53°) und 0,44 g 2,4-Dinitrophenol (19,1% d. Th.; Schmp. 113 bis 114°) isoliert.

Das bei vorstehender Reaktion gewonnene Dinitrophenol dürfte durch Verseifung von primär gebildetem Dinitrochlorbenzol entstanden sein, da dieses unter den gegebenen Bedingungen von Pyridinhydrochlorid in Gegenwart von geringen Mengen Wasser verseift werden kann. Chlorbenzol wird dagegen unter gleichen Verhältnissen nicht angegriffen[18].

2,0 g 2,4-Dinitrochlorbenzol und 4,0 g Pyridin·HCl (mit 2 bis 3% Wassergehalt) wurden 3 Stdn. im Ölbad von 170° erhitzt. Neben 1,43 g unverändertem Dinitrochlorbenzol wurden 0,35 g 2,4-Dinitrophenol (19%) isoliert.

2,25 g Chlorbenzol und 4,2 g Pyridin · HCl (Wassergehalt 2 bis 3%) wurden 7 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad von 150 bis 160° erhitzt. Der Ätherextrakt des Reaktionsgemisches wurde mit verd. NaOH ausgezogen und diese wäßr. Lösung nach Ansäuern mit diazotierter p-Nitranilinlösung versetzt und alkalisch gemacht. Es trat nicht die geringste Rotfärbung auf, was die völlige Phenolabwesenheit zeigte. Das Chlorbenzol wurde praktisch quantitativ wiedergewonnen.

β-Phenyläthyl-p-toluolsulfonat[19]*:* 12,2 g β-Phenyläthylalkohol und 19 g p-Toluolsulfochlorid (je 0,1 Mol) wurden bei 13 bis 18° unter Rühren innerhalb von 30 Min. mit 42 ccm 10%iger NaOH versetzt und nach Zusatz weiterer 20 ccm NaOH 4 Stdn. bei 13 bis 25° ausgerührt. Der nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser erstarrte Ester wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 22,3 g (81% d. Th.); Schmp. 39 bis 40°.

$C_{15}H_{16}O_3S$ (M = 276,34). Ber. S 11,60. Verseifungszahl 203,0.

Gef. S 11,68. Verseifungszahl 205,1.

β-Phenyläthyl-benzolsulfonat[19]*:* a) Je 0,1 Mol β-Phenyläthylalkohol und Benzolsulfochlorid wurden in gleicher Weise wie oben mit 10%iger NaOH behandelt. Der Ester wog 16,15 g (61,7% d. Th.). n_D^{20}: 1,5584; Schmp. 16°.

b) 0,1 Mol β-Phenyläthylalkohol wurden in 40 ccm Pyridin gelöst, bei — 8 bis — 5° unter Rühren mit 0,11 Mol Benzolsulfochlorid versetzt und 1 Std. bei gleicher Temp. ausgerührt. Nach Zusatz von Wasser und Salzsäure wurde ausgeäthert. 25,7 g β-Phenyläthyl-benzolsulfonat (98,2% d. Th.); n_D^{20}: 1,5584; Schmp. 16°.

$C_{14}H_{14}O_3S$ (M = 262,31). Ber. S 12,22. Verseifungszahl 213,9.

Gef. S 12,26. Verseifungszahl 214,5.

---

[18] Vgl. hierzu *D. Klamann*, Mh. Chem. 83, 1404 (1952).

[19] Erstmalig beschrieben.

Die Reaktionsweise von Sulfamiden bei der Spaltung mit Säuren.

Von

D. Klamann und G. Hofbauer.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 20. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfosäurederivaten wird die Einwirkung von Mineralsäuren auf Arylsulfamide und -anilide studiert. Entgegen allen früheren Anschauungen finden hierbei offenbar durchwegs „Spaltreaktionen" statt.

Die „Spaltungen" der Sulfamide verlaufen derart, daß nach Anlagerung eines Kations an das Stickstoffatom keinerlei Reaktion mit einem Wassermolekül, sondern sofort Zerfall in das Amin (oder dessen Derivat) und ein Arylsulfonylkation erfolgt, welch letzteres erst seinerseits mit im Reaktionsknäuel vorhandenen Molekülen oder Anionen reagiert. Durch die Bildung entsprechender Sulfosäurederivate (z. B. Sulfohalogenide) können Folgereaktionen (wie Reduktionen, Halogenierungen usw.) bedingt sein.

Nach Aufklärung der Wirkungsweise der Säuren werden deren Anwendungsgebiete zur Gewinnung von Aminen aus Sulfamiden abgegrenzt.

Systematische Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen der Einwirkung von Säuren auf Sulfamide sind bisher nicht bekannt. Rein präparativ ist für diese Möglichkeit der Gewinnung von Aminen aus den entsprechenden Sulfamiden eine Reihe von Verfahren beschrieben worden, die je nach Art der Sulfamide völlig verschiedene Wirkung zeigen bzw. auch gänzlich versagen können[1]. Außerdem wurden alle Methoden im allgemeinen nur bei den niedersten Alkylderivaten (vor allem Methyl- und Äthylverbindungen) angewandt, weshalb über ihre

[1] Vgl. z. B. *A. Müller* und Mitarb., Mh. Chem. **48**, 155, 521, 727 (1927); **83**, 386 (1952). — Bezüglich weiterer, in dieser Arbeit nicht zitierter Literatur über die Spaltung von Sulfamiden siehe *C. M. Suter*, The Organic Chemistry of Sulfur, Tetracovalent Sulfur Compounds, J. Wiley a. Sons, New York, 3. Aufl. 1948, S. 581ff.

Verwendbarkeit bei Sulfamiden mit höheren Alkylresten kaum etwas ausgesagt werden konnte. Auch sind Untersuchungen zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Spaltreagentien bisher nicht unternommen worden.

Wir haben daher versucht, die diesbezüglichen Reaktionen der verschiedenen Sulfamide aufzuklären, um auf diese Weise einerseits einen näheren Einblick in die Mechanismen der einzelnen Verfahren zu erhalten und deren Anwendungsgebiete abgrenzen zu können und anderseits vor allem unsere Kenntnis über die Reaktionsweise von Sulfosäurederivaten zu erweitern.

Um die benötigten N-Alkyl-p-toluolsulfanilide und N-Mono- und N-Dialkyl-p-toluolsulfamide günstig darstellen zu können, haben wir eine Alkylierungsmethode der entsprechenden Sulfamide mit Hilfe von Sulfosäureestern ausgearbeitet, über die vor kurzem berichtet wurde[2].

Als saure Spaltmittel für Sulfamide wurden bisher die Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure verwendet. Salzsäure wurde sowohl in konzentrierter Form im Bombenrohr[1, 3] als auch 25%ig bei Siedetemperatur[4] angewandt; ihr gegenüber zeigten sich Sulfamide primärer aromatischer und höherer aliphatischer Amine ziemlich resistent. Da die Umsetzung von N-p-Tosylphenyl-[2,3-dibenzoxypropyl]-amin mit HBr in Eisessig 2,4-Dibromphenyl-[2,3-dibenzoxypropyl]-amin neben Ditolyldisulfid gab[5] und auch bei entsprechenden Zuckerderivaten Dibromierung und Bildung des Disulfids eintrat, wurde bei dieser Reaktion mit Bromwasserstoffsäure in Wasserabwesenheit ein intermediäres Auftreten von Brom und p-Toluolsulfobromid angenommen[6]. Bei der Reaktion mit N-Methyl-2-bromäthyl-p-toluolsulfamid wurde dagegen keinerlei Nebenwirkung beobachtet[7]. Während bei der Umsetzung von Sulfamiden mit Jodwasserstoffsäure allein ebenfalls neben dem Amin das entsprechende Disulfid entstand[6], bildete sich bei Umsatz mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid das Thiokresol als Nebenprodukt[8]. Bei der Spaltung von Sulfamiden mit Schwefelsäure[9] oder Chlorsulfonsäure[10] kann durch

---

[2] *D. Klamann, G. Hofbauer* und *F. Drahowzal*, Mh. Chem. **83**, 870 (1952).

[3] *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2962 (1890); Ann. Chem. **265**, 181 (1891). — *E. Wedekind*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3939 (1909). — *C. Schotten* und *W. Schlömann*, ebenda **24**, 3692 (1891). — *T. B. Johnson* und *J. A. Ambler*, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 372 (1914). — *E. Fischer* und *W. Lipschitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 360 (1915).

[4] *R. S. Schreiber*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1618 (1934).

[5] *H. Ohle* und *G. Haeseler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2324 (1936).

[6] *H. Ohle, H. Friedeberg* und *G. Haeseler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2311 (1936).

[7] *W. Marckwald* und *O. Frobenius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3544 (1901).

[8] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 93 (1915). — *K. Thomas*, D. R. P. 497079 vom 14. 4. 1926; Chem. Zbl. **1930 II**, 945. — *E. Fischer* und *W. Lipschitz*, l. c.

[9] *F. Ullmann*, Ann. Chem. **327**, 107 (1903). — *G. Schroeter* und *O. Eisleb*, ebenda **367**, 157 (1909). — *H. Lechner* und *F. Graf*, ebenda **445**, 67 (1925).

[10] *W. Marckwald* und *A. v. Droste-Hülshoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3261 (1898); D. R. P. 105870 vom 28. 8. 1899; Chem. Zbl. **1900 I**, 524. — *R. Lukeš* und

erstere bei der Reaktion mit Sulfaniliden einerseits Sulfurierung[11] sowie anderseits Umlagerung zu Sulfonen[12] bewirkt und nur durch Einhaltung bestimmter Konzentrationen unterdrückt werden.

Spaltung mit Salzsäure.

Zunächst haben wir die Reaktion von 25%iger Salzsäure mit N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden beim Erhitzen am Rückflußkühler untersucht. Wie erwartet, wurden hierbei lediglich das entsprechende Anilin und p-Toluolsulfosäure gefaßt. Unter den genannten Bedingungen konnten wir in keinem Falle eine Bildung von Toluol durch etwaige Abspaltung der Sulfogruppe beobachten[13]. Rein präparativ rechtfertigten die guten Ausbeuten an N-Monomethyl- und -äthylanilin die relativ langen Reaktionszeiten (vgl. Tabelle 1). Beim Umsatz des N-n-Butylsulfanilids machte sich jedoch bereits eine erhebliche Resistenz gegenüber der Salzsäure bemerkbar; trotz beträchtlicher Verlängerung der Reaktionszeit und öfterer Erneuerung der Säure war die n-Butylanilinbildung wesentlich geringer.

Tabelle 1. Reaktion von N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden mit 25%iger Salzsäure.

Anilin	Einsatzmengen in Mol		Reaktionszeit bei Siedetemp. Stdn.	Ausbeute % d. Th.[14]	Refraktion n_D^{20}
	Sulfanilid	HCl			
N-Methylanilin	0,086	0,87	13	85,6	1,5708
N-Äthylanilin	0,127	1,35	17	88,0	1,5550
N-n-Butylanilin	0,082	0,92	59	63,6	1,5341

Die stark zunehmende Resistenz der höheren N-Alkylsulfanilide gegenüber wäßriger Salzsäure ließ sich vor allem beim Umsatz des N-n-Octyl-p-toluolsulfanilids mit der konzentrierten Säure im Bombenrohr erkennen, bei dem die Reaktion bereits so gering war, daß sich überhaupt kein Amin mehr isolieren ließ.

Während sich also bei Anwendung von Salzsäure aus N-Alkylsulfaniliden mit niederem Alkylrest noch recht glatt Amin bildete, besaßen diejenigen mit höheren Alkylresten eine so große Beständigkeit gegenüber der 25%igen und auch konzentrierten Säure, daß praktisch keine Reaktion mehr eintrat.

J. Přeučil, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 384 (1938). — *G. Schroeter*, D. R. P. 634687 vom 19. 11. 1933; Chem. Zbl. **1936 II**, 3947.

[11] *O. Witt* und *D. Verményi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 296 (1913).

[12] *J. Halberkann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1665 (1921); **55**, 3074 (1922); **56**, 1833 (1923).

[13] Vgl. hierzu: *W. Marckwald* und Mitarb., *A. Müller* und Mitarb., *O. Hinsberg*, *E. Fischer* und *W. Lipschitz*, l. c.

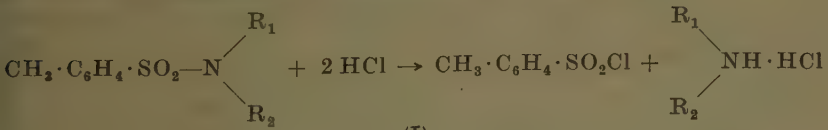
[14] Bezogen auf eingesetztes Sulfamid.

Wahrscheinlich besitzen Säurekonzentration und Löslichkeit des Sulfamids in der Säure einen bedeutenden Einfluß (vgl. hierzu auch unter Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Schwefelsäure). So wurde z. B. die Geschwindigkeit der Spaltung von N-Äthyl-p-toluolsulfanilid durch Salzsäure bei Siedetemperatur schon durch Zugabe von Essigsäure als Lösungsmittel trotz der hierdurch bedingten Verringerung der HCl-Konzentration beträchtlich erhöht, während eine Chlorwasserstofflösung in Eisessig bereits bei Raumtemperatur spaltend wirkte. Die gleichen Verhältnisse ergaben sich bei der Anwendung von Bromwasserstoffsäure. Selbst beim p-Toluolsulfanilid, das sich von allen untersuchten Sulfamiden als das am schwersten spaltbare erwiesen hat, konnten wir den gleichen Einfluß der Säurekonzentration beobachten.

Da die Amingewinnung aus N-Dialkylsulfamiden mit Salzsäure bereits eingehender bearbeitet worden ist und hier zu recht guten Ausbeuten geführt hatte[1,3,4], wurden von uns keine weiteren Untersuchungen mit dieser Säure vorgenommen, vor allem da die oben genannten Reaktionsprodukte auch keinen Aufschluß über den Verlauf derselben zuließen. Wir haben deshalb zunächst die Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure eingehender studiert, in der Hoffnung, diesfalls einen Einblick in die Reaktionsweise von Sulfamiden mit wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren zu erhalten.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen der Reaktionen mit Bromwasserstoffsäure (siehe unten) war anzunehmen, daß auch bei der Umsetzung von Sulfamiden mit Salzsäure eine analoge „Spaltreaktion" verlaufen würde. Da diesfalls jedoch keine Reduktion des gebildeten Sulfochlorids stattfindet und ein gleichartiger Beweis wie bei der Bromwasserstoffsäure (siehe diese) daher nicht möglich war, haben wir N-Äthyl-p-toluolsulfanilid mit Chlorwasserstoff in Eisessig umgesetzt und hierbei die Bildung von p-Toluolsulfochlorid nachgewiesen.

In Analogie zur Reaktion der Bromwasserstoffsäure kann nach diesem Ergebnis mit Sicherheit angenommen werden, daß auch bei der häufig verwendeten Zerlegung von Sulfamiden mit wäßriger Salzsäure[1,3,4] eine bisher nicht festgestellte „Spaltreaktion" statthat (vgl. I).



(I)

(R_1, R_2 = H, Alkyl oder Aryl.)

Spaltung mit Bromwasserstoffsäure.

Konzentrierte wäßrige Bromwasserstoffsäure wirkte erwartungsgemäß sowohl allein in heterogener als auch mit Eisessig als Lösungsver-

Tabelle 2. Untersuchungen über die Reaktionsweise von N-Äthyl-p-toluolsulfanilid mit Bromwasserstoff.

Einsatzmengen				Reaktions-		Bemerkungen	Reaktionsprodukte % d. Th.[14]		
Sulfanilid Mol	48%ige wäßr. HBr, ccm	Eisessig ccm	32%ige HBr in Eisessig, Mol	Zeit Stdn.	Temp. °C		Äthylanilin	p-Brom-äthylanilin	Di-p-tolyl-disulfid
0,1	100	—	—	16	Siedetemp.	—	16,1	41,4	6,6
0,1	51	—	—	7	,,	—	16,5	35,5	6,5
0,04	20	—	—	6	160 bis 170	im Bombenrohr	15,3	20,7	—
0,066	34	—	—	7	Siedetemp.	unter Einleiten von SO_2	27,0	20,8	14,6
0,066	30	60	—	7	,,	unter Einleiten von SO_2	41,4	35,4	28,0
0,05	40	—	—	7	,,	unter Zusatz von 0,05 Mol N-Äthylanilin	16,5[15]	33,5[15]	—
0,066	30	—	—	7	,,	unter Zusatz von 0,08 Mol Phenol[16]	26,1	25,6	—
0,05	—	—	0,26	40	18	—	0,0	46,7	41,5

[15] Bezogen auf Sulfanilid + zugesetztes N-Äthylanilin.
[16] 21,6% des zugesetzten Phenols wurden bromiert.

mittler in homogener Phase auf Sulfanilide nicht nur unter Abspaltung des Anilins, sondern auch unter Bromierung dessen Phenylrestes ein. So wurde z. B. beim Umsatz des N-Äthyl-p-toluolsulfanilids neben Äthylanilin stets p-Bromäthylanilin im ungefähr gleichen Ausbeuteverhältnis von 1 : 2 erhalten (vgl. Tabelle 2). Eine namhafte Dibromierung haben wir unter den gegebenen Umständen nicht beobachtet, obwohl auch wir Di-p-tolyldisulfid isolieren konnten[6]. Als weiteres Reaktionsprodukt ließ sich nur Sulfosäure nachweisen; Schwefelsäure hingegen trat erst bei Reaktion im Bombenrohr bei 165° auf.

In Anbetracht dieser Ergebnisse haben wir zunächst festgestellt, ob die Bildung des Bromanilins auf einer komplexen Reaktion oder auf einer Bildung elementaren Broms beruht (wie z. B. nach dem von *Ohle* und Mitarb.[6] für die Spaltung von Sulfaniliden durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung aufgestellten Schema).

Zum Nachweis auftretenden elementaren Broms haben wir daher beim

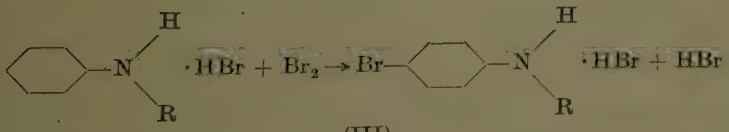
Umsatz von wäßriger Bromwasserstoffsäure mit N-Äthyl-p-toluolsulfanilid bei sonst gleichen Bedingungen einmal N-Monoäthylanilin, ein anderes Mal Phenol zugesetzt. In beiden Fällen konnte eindeutig Bromierung dieser zugesetzten Substanzen unter Bildung von p-Brom-N-äthylanilin bzw. Bromphenol festgestellt werden. In letzterem Falle war die Menge des gebildeten Bromäthylanilins wesentlich geringer als bei dem gleichen Versuch in Abwesenheit von Phenol (vgl. Tabelle 2). Weiterhin gelang es uns nachzuweisen, daß die Bildung des p-Bromäthylanilins beim Durchleiten von Schwefeldioxyd sowohl in homogener Phase mit Eisessigzusatz als auch in heterogener Phase beträchtlich zurückgedrängt wird. Demgegenüber konnte unter vergleichbaren Bedingungen durch Bromwasserstoffsäure allein erwartungsgemäß keinerlei Bromierung von N-Äthylanilin erzielt werden[17]. Alle vier Ergebnisse ließen die intermediäre Entstehung von Brom bei der Reaktion von Sulfaniliden mit wäßriger Bromwasserstoffsäure gesichert erscheinen.

Um festzustellen, ob die oben erwähnte, von *Ohle* und Mitarb.[6] aufgestellte Theorie zumindest teilweise auch für die Spaltung mit wäßriger Bromwasserstoffsäure zutrifft, wurde die von den genannten Autoren angenommene Reduktion von Sulfohalogeniden mit Bromwasserstoffsäure überprüft, worüber wir kürzlich berichteten[17].

Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß Sulfohalogenide bei normaler Temperatur durch Bromwasserstoff in Eisessig allein tatsächlich nicht reduziert werden. Erst bei Anwesenheit von z. B. N-Äthylanilin oder auch Phenol als Akzeptor für das gebildete Brom verlief die Reduktion nicht nur bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Wasser, sondern auch mit wäßriger HBr in der Siedehitze glatt bis zum Disulfid. Das N-Äthylanilin wird hierbei in p-Brom-N-äthylanilin (III), das Phenol in Bromphenol übergeführt. Es konnte somit ein Gleichgewicht II nachgewiesen werden, das unter normalen Bedingungen weitgehend auf der linken Seite liegt und erst durch Entfernen des Broms (III) nach rechts verschoben wird. Durch diese Reaktion III wird das Auftreten des p-Brom-N-äthylanilins bei der Spaltung des N-Äthylsulfanilids mit Bromwasserstoffsäure erklärt.

$$2\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br + 8\,HBr \rightleftarrows CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S{-}S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 5\,Br_2 + 4\,H_2O$$

(II)

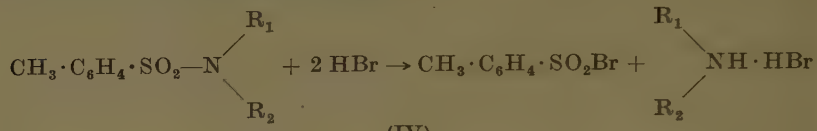


(III)

Während wir also bei der Umsetzung von N-Alkylsulfaniliden mit *wäßriger* Bromwasserstoffsäure eine „Spaltung" des Sulfanilids unter

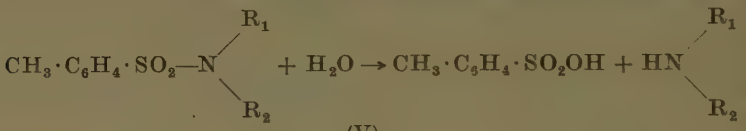
[17] *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, Mh. Chem. 83, 1489 (1952).

Bildung von Sulfobromid und Anilin (IV), die zu den Folgereaktionen II und III führt, sicher nachweisen konnten, ließ sich eine gleichzeitig verlaufende reine Verseifungsreaktion der Sulfanilide mit sofortiger Bildung von Sulfosäure und Anilin (V) unter den gegebenen Verhältnissen weder ausschließen noch sicher nachweisen.



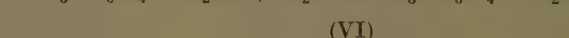
(IV)

Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist jedoch ein solcher Reaktionsmechanismus mit primärer Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Sulfonylgruppe unter Auffüllung der Elektronenschale des Schwefels nicht anzunehmen (siehe unter „Diskussion der Ergebnisse").



(V)

Bei *Abwesenheit von Wasser* verläuft die Reaktion der Sulfamide mit Bromwasserstoff ausschließlich nach der Spaltreaktion IV, was wir eindeutig nachweisen konnten, da sich der p-Toluolsulfonylrest des gespaltenen Sulfanilids praktisch quantitativ als Di-p-tolyldisulfid isolieren ließ (vgl. Tabelle 2). Es ist nach diesem Ergebnis anzunehmen, daß auch bei der Umsetzung mit *wäßriger* Bromwasserstoffsäure ausschließlich eine Spaltreaktion stattfindet. Lediglich durch das diesfalls vorhandene Wasser wird auch das primär nach IV entstandene Sulfobromid bei der hohen Reaktionstemperatur teilweise in die Sulfosäure übergeführt (VI) statt nach II zum Disulfid reduziert zu werden.



(VI)

Ein reduktiver Einfluß des Bromwasserstoffs auf die Sulfonylgruppe der Sulfamide ist nach unseren Erfahrungen über die Reaktionsweise derselben mit Reduktionsmitteln, über die in Kürze berichtet werden wird, nicht anzunehmen.

Bei den Spaltungen von N-Dialkyl-p-toluolsulfamiden mit wäßriger Bromwasserstoffsäure konnte festgestellt werden, daß die Reaktion im Gegensatz zu der mit Salzsäure auch bei Derivaten mit höheren Alkylresten außerordentlich glatt verläuft, so daß z. B. die Umsetzung des N-n-Octyläthylsulfamids bei Siedetemperatur noch eine ausgezeichnete Ausbeute an n-Octyläthylamin lieferte. Wieweit hier die Löslichkeit des

Sulfamids in der Säure eine Rolle spielt, kann jedoch nicht eindeutig entschieden werden.

Sicher wird auch bei diesen Sulfamiden die obige Spaltreaktion IV erfolgen, doch ist hier die Erkennung nicht möglich, da infolge Fehlens des Bromakzeptors keine Reduktion des Sulfobromids eintritt und daher wieder nur Sulfosäure als Endprodukt aufgefunden wird.

Spaltung mit Jodwasserstoffsäure.

Bei der Umsetzung von N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden mit 47- und 57%iger Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz eines Reduktionsmittels haben wir neben dem Anilin, Di-p-tolyldisulfid und p-Thiokresol ziemlich viel unverändertes Sulfanilid isoliert. Auf Grund der Reaktionsprodukte ist anzunehmen, daß auch hier eine primäre Spaltung unter teilweiser Bildung des Sulfojodids und dessen anschließende Reduktion stattfindet.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei Verwendung von 57%iger Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) eine wesentlich schlechtere Umsetzung erzielt wurde als bei solcher mit d = 1,96. Auch zwischen 47- und 57%iger Säure ließ sich bereits ein Unterschied im Spalteffekt beobachten. Es dürfte hierfür einerseits die Konzentration, aber anderseits auch die Löslichkeit des Sulfamids in der Säure eine Rolle spielen.

Entgegen den früheren Anschauungen[5] tritt bei der Spaltung von Sulfamiden mit Jodwasserstoffsäure (und zwar sicher auch in Gegenwart von Jodphosphonium) keine direkte Reduktion der Sulfonylgruppe ein, sondern ein der Umsetzung mit Bromwasserstoff analoger Mechanismus. Das Phosphoniumjodid besitzt hierbei eine ähnliche Funktion wie die Bromakzeptoren im letzteren Falle; es führt das bei der Reduktion des gebildeten Sulfojodids entstandene Jod wieder in Jodwasserstoff über. Es scheint somit eine Reduktion der Sulfonylgruppe in Sulfamiden zumindest durch die Mehrzahl der üblichen Reduktionsmittel nicht möglich zu sein, was durch die bisherigen Ergebnisse unserer zur Zeit laufenden Untersuchungen über die Reduktion von Sulfamiden bestätigt wird.

Spaltung mit Schwefelsäure.

Da die Nebenreaktionen der Schwefelsäure beim Umsatz mit Sulfaniliden (Sulfurierung[11] oder Umlagerung zu Sulfonen[12]) bereits bekannt waren, haben wir mit diesen Verbindungen nur einige orientierende Versuche vorgenommen und bei diesen Eisessig als Homogenisierungsmittel verwendet. Trotzdem waren die Ausbeuten schon bei der Gewinnung des N-Monomethyl- und -äthylanilins mäßig (vgl. Tabelle 3).

Da es jedoch bei Umsetzungen mit N-Dialkylsulfamiden zu Sulfurierung und Umlagerungen der oben genannten Art nicht kommen kann, wurde untersucht, wieweit die Anwendung von Schwefelsäure bei diesen

Verbindungen möglich ist. Ein Lösungsmittel haben wir diesfalls nicht verwendet, sondern direkt mit 85%iger Säure gearbeitet, da sich die niederen Verbindungen der Reihe der N-Alkyläthyl-p-toluolsulfamide (bis zum n-Butylderivat einschließlich) schon in der Kälte glatt in dieser lösten. Die Reaktionen verliefen ohne Schwierigkeiten mit Aminausbeuten von etwa 90% d. Th. (vgl. Tabelle 3), so daß dieses Verfahren für die Sulfonylderivate der genannten Amine rein präparativ die günstigste von allen Säurespaltungen darstellt.

Tabelle 3. Umsetzung von Sulfamiden mit 85%iger Schwefelsäure.

Gewonnenes Amin	Einsatzmengen			Reaktions-		Aminausbeute % d. Th.[14]
	Sulfamid in Mol	H_2SO_4 ccm	Eisessig ccm	Zeit Stdn.	Temp. °C	
Umsetzung von N-Alkyl-p-toluolsulfaniliden.						
N-Methylanilin	0,09	32	14	4	120	58,0
N-Äthylanilin	0,1	35	15	2	145—150[18]	58,3
Umsetzung von N-Dialkyl-p-toluolsulfamiden.						
Diäthylamin	0,08	72	—	3	170	94,8
n-Propyläthylamin	0,06	61	—	3	140—150	90,2
n-Butyläthylamin	0,07	72	—	3	140	87,8
n-Octyläthylamin	0,05	68	—	3	140—165	20,4
„	0,05	52	—	2	110—140	18,9
„	0,05	42	—	4	90—110	7,7[19]

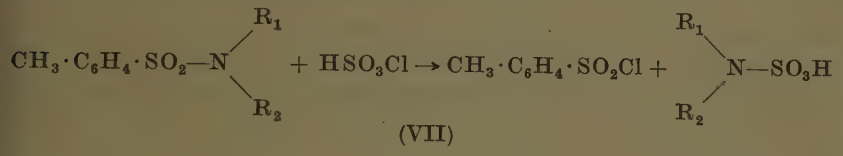
Auf Grund unserer Ergebnisse bei den anderen Spaltungen ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfamide sofort Aminabspaltung und neben der Bildung von Sulfosäure auch teilweise eine solche des gemischten Anhydrids der Sulfo- und Schwefelsäure eintritt, das dann von dem im Reaktionsgemisch enthaltenen Wasser in weiterer Reaktion wiederum in die beiden Säuren zerlegt wird.

Während die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure bei den genannten niederen Verbindungen praktisch unbedeutend blieb, war sie beim Umsatz des n-Octyläthyl-p-toluolsulfamids bereits zur Hauptreaktion geworden. Die Ausbeuten an Amin waren dementsprechend nur mehr gering und erhöhten sich auch bei Verkürzung der Reaktionszeit und Erniedrigung der Temperatur nicht, da offensichtlich nicht nur die Oxydation, sondern auch die Spaltung sehr stark zurückging (vgl. Tabelle 3).

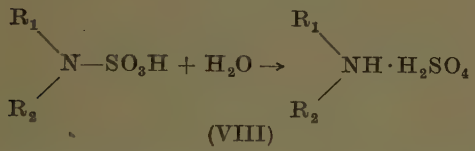
[18] Ölbadtemperatur.
[19] Zirka 70% Sulfamid wurden rückgewonnen.

Spaltung mit Chlorsulfonsäure.

Chlorsulfonsäure wirkte auf Sulfamide unter Bildung von Sulfochlorid und Sulfaminsäure ein (VII), welch letztere beim anschließenden Erwärmen in saurer oder auch alkalischer Lösung zum Amin verseift wurde (VIII). Das Sulfochlorid konnte entweder vorher isoliert oder ebenfalls mitverseift werden.



(VII)



(VIII)

Während niedere aliphatische Amine in dieser Weise glatt gewonnen werden konnten[10], zeigte die Chlorsulfonsäure ohne Lösungs- und Verdünnungsmittel beim N-n-Octyläthyl-p-toluolsulfamid bereits die gleiche Nebenreaktion wie die Schwefelsäure.

Spaltung mit Acetylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$.

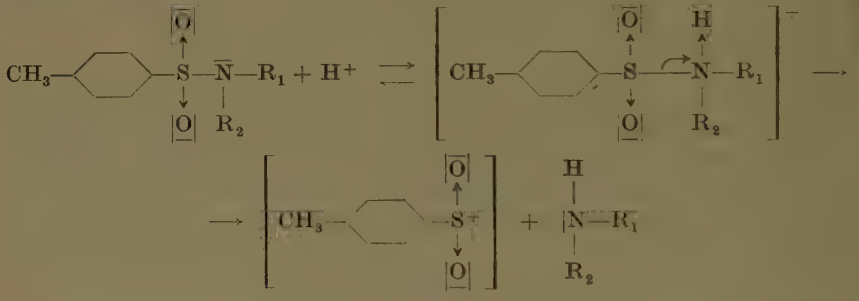
Da p-Toluolsulfonylderivate von α-Aminocarbonsäuren durch Erhitzen mit Acetyl- oder Chloracetylchlorid in die Aminosäure und p-Toluolsulfochlorid übergeführt werden konnten[20], haben wir auch versucht, N-Alkylsulfanilide mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid zu spalten. Tatsächlich konnte neben geringen Mengen des Acetylderivats sowohl das betreffende Anilin als auch das Sulfochlorid erhalten werden. Es erwies sich als günstig, die Reaktion in einem Lösungsmittel durchzuführen, da ohne Anwendung eines solchen beträchtliche Verharzungen auftreten können. Diese Spaltmethode zeigte besonders deutlich die Analogie zur Ätherspaltung.

Diskussion der Ergebnisse.

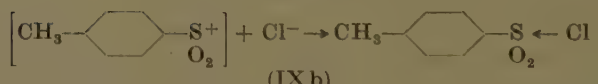
Durch unsere vorliegenden Untersuchungen ist als Mechanismus aller Methoden zur Gewinnung von Aminen durch Einwirkung von Säuren auf die entsprechenden Sulfamide selbst bei Anwesenheit von Wasser

[20] *G. Schroeter*, Angew. Chem. **39**, 1460 (1926). Die leichte Spaltbarkeit wurde auf die besondere Struktur der α-Arylsulfonamidosäuren zurückgeführt.

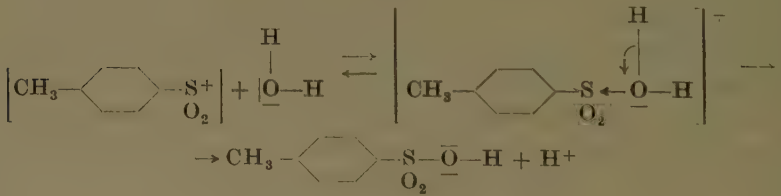
eine „Spaltreaktion" nachgewiesen worden, was unsere der Arbeit zugrunde liegenden Vermutungen bestätigte. Und zwar lassen sich die experimentellen Ergebnisse nur so erklären, daß eine nach einer Kationenanlagerung an den Stickstoff erfolgende Abspaltung des Amins oder eines Derivats desselben stattfindet, bei der ein Arylsulfonylkation entsteht, das zu entsprechenden Folgereaktionen, wie z. B. Bildung von Sulfohalogeniden, gemischten Anhydriden mit anderen Säuren (z. B. Schwefelsäure) und bei Wasseranwesenheit selbstverständlich auch von Sulfosäure, befähigt ist. Dieser Mechanismus wird der Tatsache gerecht, daß bei Wasserabwesenheit quantitativ Derivate der betreffenden Sulfosäure (z. B. Sulfohalogenide) entstehen, während bei Anwesenheit von Wasser neben der Bildung dieser Verbindungen auch eine solche der freien Sulfosäure stattfindet.



(IXa)



(IXb)



(IXc)

Auf Grund dieser Überlegungen kann für die Spaltung der Sulfamide durch Säuren der Mechanismus IX aufgestellt werden, der die oben genannte primäre Anlagerung eines Kations an den Stickstoff und den anschließenden Zerfall des Komplexes in Amin bzw. dessen Derivat und das Sulfonylkation darstellt. Das Sulfonylkation wiederum reagiert im Reaktionsknäuel mit einem vorhandenen Molekül oder Anion unter Bildung von Sulfosäure oder eines Derivats desselben (IX b und c). Beim Auftreten eines Sulfosäurederivats ist schließlich die Möglichkeit

zu den in den vorstehenden Abschnitten beschriebenen Folgereaktionen (Reduktionen, Bromierungen) gegeben.

Statt des Protons in Gl. (IXa) können auch andere Kationen (wie z. B. SO_3H^+) angelagert werden, wodurch die Bildung von Derivaten des Amins dargestellt wird. Ebenso ist bei der Vereinigung des Sulfonylkations in IXb und c das Cl^- bzw. das Wasser sinngemäß durch andere Anionen (wie z. B. OH^-, Br^-, J^-, HSO_4^- u. a.) oder Moleküle zu ersetzen.

Nach unserer Auffassung ist es günstig, den Ausdruck „Verseifung" oder „Hydrolyse" auf jene Mechanismen zu beschränken, bei denen schon vor dem Zerfall des Molekülkomplexes Reaktion mit einem Wassermolekül stattfindet. Zum Unterschied hiervon kann eine Zerlegung nach diesem von uns hier beschriebenen Mechanismus der Einwirkung von Säuren auf Sulfamide als „Spaltung" bezeichnet werden. Bei einer „Spaltreaktion" tritt also nach Anlagerung eines Ions *keine* Reaktion mit einem Wassermolekül ein, wodurch ein Zerfall der zu spaltenden Substanz in ein Molekül und ein anderes Ion bedingt wird, welch letzteres Bruchstück *erst seinerseits* mit Wasser, anderen Molekülen oder auch Ionen[21] zu beständigen Verbindungen reagiert.

Im vorliegenden Fall der Spaltung von Sulfamiden mit Säuren zerfällt der Komplex nach Gleichung IX a in das Amin oder dessen Derivat und ein Sulfonylkation. Eine teilweise sekundäre Wasseranlagerung an den positiven Stickstoff des Komplexes ist schon auf Grund der Reaktionsweise von Sulfosäureestern[22] nicht anzunehmen.

Die vorstehenden Ergebnisse lassen im Verein mit denen früherer Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfosäureestern[22] den Schluß zu, daß bei Sulfosäurederivaten offenbar keine Anlagerungen unter Auffüllung der Elektronenschale des Schwefels erfolgen, wie dies z. B. beim Thionylchlorid anzunehmen ist[23]. Da anderseits nach den elektronentheoretischen Vorstellungen in der Sulfonylgruppe keine Doppelbindungen enthalten sind[24], können auch alle derartigen Additionsreaktionen ausgeschlossen werden, so daß zumindest bei Spaltreaktionen anscheinend keine Beteiligung der Sulfonylgruppe stattfindet.

Durch das Auftreten der Spaltreaktion wird erklärt, wieso das Ver-

[21] Vgl. hierzu den von *S. C. Datta, J. N. E. Day* und *Ch. K. Ingold*, J. Chem. Soc. London **1939**, 838, für die Zerlegung von Carbonsäureestern angenommenen Mechanismus, der nach unserer Auffassung ebenfalls als „Spaltung" zu bezeichnen ist. Weitere diesbezügliche Literaturhinweise siehe *D. Klamann*, Mh. Chem. **83**, 1398 (1952) und *W. Hückel*, l. c., 7. Aufl. 1952, S. 601 ff.

[22] *D. Klamann*, Mh. Chem. **83**, 1398 (1952).

[23] Vgl. hierzu z. B. *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I. Bd., Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1940, 3. Aufl., S. 542, aber auch 7. Aufl. 1952, S. 600.

[24] Diesbezügliche Literatur vgl. *D. Klamann*, Mh. Chem. **83**, 1398 (1952), Fußnote 2.

halten der Sulfamide gegenüber Säuren an das der Äther erinnert, da sich z. B. Sulfanilide ebenso wie die Phenoläther als schwerer spaltbar erwiesen haben als die rein aliphatischen Derivate.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse war vorauszusehen, daß bei Einwirkung von Salzen primärer und sekundärer Amine auf Sulfamide *Umamidierung* derselben eintreten müßte, was wir experimentell einwandfrei bestätigen konnten. Über diese Umsetzungen sowie die Reaktionen der Sulfamide mit Salzen tertiärer Basen und die Einwirkung von Aminsalzen auf Sulfosäureester, die alle einem prinzipiell gleichen Mechanismus folgen, wird in Kürze berichtet.

In Anbetracht verschiedener bisheriger Beobachtungen sowie in Analogie zum Verhalten der Carbonsäureester unter Spaltbedingungen[22] nehmen wir an, daß unter entsprechenden Verhältnissen auch bei Carbonsäureamiden eine Spaltreaktion vorherrschen kann, so daß bei diesen Verbindungen (ebenso wie bei den Carbonsäureestern) anscheinend sowohl eine „Verseifungs-" als auch eine „Spaltreaktion" möglich ist[21]. Diesbezügliche Untersuchungen sind in Kürze beabsichtigt.

Experimenteller Teil[25].

Reaktion mit Salzsäure.

N-Äthylanilin: 35,1 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid (0,127 Mol) wurden mit 175 ccm 25%iger HCl (1,35 Mol) unter Rühren am Rückflußkühler im Ölbad 17 Stdn. zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war, die alkalisch wasserdampfdestilliert wurde. Ausbeute 13,5 g N-Äthylanilin (88% d. Th.) vom Sdp.$_{12}$: 87°; n_D^{20}: 1,5550.

Die in Tabelle 1 angegebenen Anilide wurden analog umgesetzt. Das mit Wasserdampf bereits schwer flüchtige n-Butylanilin wurde direkt aus der alkalischen Lösung ausgeäthert.

Beim 5stündigen Erhitzen von 9,7 g N-n-Octyl-p-toluolsulfanilid mit 15 ccm konz. HCl im Bombenrohr auf 155 bis 170° wurden 72% des Anilids wiedergewonnen.

In eine Lösung von 10 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid in 40 ccm Eisessig wurde 7 Stdn. ein kräftiger, trockener HCl-Strom eingeleitet, das Gemisch weitere 20 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen und dann aufgearbeitet. Während 71,4% des eingesetzten Sulfanilids rückgewonnen wurden, konnten 21,3% d. Th. p-Toluolsulfochlorid und 22,7% d. Th. N-Äthylanilin isoliert werden.

Reaktion mit Bromwasserstoffsäure.

N-Äthylanilin: 27,5 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid (0,1 Mol) wurden mit 51 ccm 48%iger wäßr. HBr (0,45 Mol) 7 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die klare, rotbraune Lösung wurde ausgeäthert und der Ätherextrakt aufgearbeitet: 0,8 g Di-p-tolyldisulfid (6,5% d. Th.[14]). Die wäßr. Phase wurde alkalisch wasserdampfdestilliert und das Destillat ausgeäthert. Es wurden so 2,0 g N-Äthylanilin (16,5% d. Th.) und 7,1 g p-Brom-N-äthyl-

[25] Teile der Diplomarbeit *G. Hofbauer*, Technische Hochschule Wien (1951/52) und der Dissertation (wahrscheinlich 1953).

anilin (35,5% d. Th.; Sdp.$_{11}$: 135 bis 136°; Schmp.: 12°; n_D^{20}: 1,5958[17]) gewonnen. 38,2% des eingesetzten Sulfanilids wurden in unreiner Form wiedergewonnen.

Die weiteren Versuche der Tabelle 2 wurden analog durchgeführt.

n-Propyläthylamin: 15,8 g N-n-Propyläthyl-p-toluolsulfamid (0,065 Mol) und 40 ccm wäßr. HBr (0,34 Mol) wurden 7 Stdn. wie oben zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung analog; das Amin wurde als Hydrochlorid isoliert. 0,7 g Di-p-tolyldisulfid (8,7%) und 7,6 g n-Propyläthylamin · HCl (93,8% d. Th.).

n-Octyläthylamin: 8,5 g N-n-Octyläthyl-p-toluolsulfamid und 30 ccm HBr wurden 6 Stdn. wie oben erhitzt und ebenso aufgearbeitet. 3,9 g n-Octyläthylamin (90,6% d. Th.; Sdp.$_{11}$: 83 bis 84°; n_D^{20}: 1,4292) wurden erhalten[26].

$C_{10}H_{23}N$ (M = 157,29). Ber. N 8,91. Gef. N 9,05.

Reaktion mit Jodwasserstoffsäure.

N-Äthylanilin: 18,5 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid (0,067 Mol) und 36 ccm 47%ige HJ (0,2 Mol) wurden 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch blieb zweiphasig. Bei der Aufarbeitung wurden nur 1,2 g Äthylanilin (15% d. Th.) vom Sdp.$_{11}$ 85 bis 86° erhalten. 75% der eingesetzten HJ wurden zu J_2 oxydiert, 23,7% lagen noch als HJ vor. Thiokresol war in einer Menge von 0,4 g und Di-p-tolyldisulfid von 0,5 g gebildet worden, während 10,1 g (54,6% des Einsatzes) unverändertes Äthylsulfanilid rückgewonnen wurden. Eine Jodierung des gebildeten Äthylanilins konnte in keiner Weise festgestellt werden.

N-Methylanilin: 6,5 g N-Methyl-p-toluolsulfanilid und 20 ccm 57%ige HJ wurden unter Luftabschluß 2 Stdn. auf 100° erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. 0,7 g Methylanilin (26% d. Th.; n_D^{20}: 1,5708) neben Di-p-tolyldisulfid und wenig p-Thiokresol (zusammen 23,8% d. Th.). 66% des Anilids wurden wiedergewonnen.

Reaktion mit Schwefelsäure.

N-Methylanilin: 23 g N-Methyl-p-toluolsulfanilid (0,088 Mol) wurden in 13 g Eisessig in der Wärme gelöst und nach Zusatz von 32 ccm konz. H_2SO_4 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 5,5 g (58,5% d. Th.); Sdp.$_{11}$: 81°; n_D^{20}: 1,5708.

Das Äthylanilin wurde analog dargestellt (vgl. Tabelle 3).

n-Propyläthylamin: 0,064 Mol N-n-Propyläthyl-p-toluolsulfamid wurden in 60 ccm 85%iger H_2SO_4 gelöst und 3 Stdn. auf 140 bis 150° erhitzt. Das Reaktionsgut roch schwach nach SO_2, wurde alkalisch wasserdampfdestilliert und das Amin in verd. HCl absorbiert. Nach Eindampfen der salzsauren Lösung wurden 7,1 g n-Propyläthylaminhydrochlorid erhalten, das sind 90,2% d. Th.

Das Diäthyl- und n-Butyläthylamin wurden analog gewonnen (vgl. Tabelle 3). Die beiden entsprechenden p-Toluolsulfamide lösten sich in der angegebenen Menge H_2SO_4 glatt auf.

n-Octyläthylamin: 0,06 Mol N-n-Octyläthyl-p-toluolsulfamid wurden mit 50 ccm 85%iger H_2SO_4 2 Stdn. auf 110 bis 140° erwärmt und nach beendeter Reaktion, die unter beträchtlicher SO_2-Entwicklung verlief, alkalisch

[26] Erstmalig dargestellt.

wasserdampfdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und wie üblich weiterverfahren. Es wurden 1,8 g n-Octyläthylamin (18,9% d. Th.) erhalten.

Über weitere Versuche unter Abänderung der Bedingungen vgl. Tabelle 3.

Reaktion mit Chlorsulfonsäure.

n-Octyläthylamin: 15,5 g N-n-Octyläthyl-p-toluolsulfamid (0,05 Mol) und 9 g HSO_3Cl (0,077 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß $2^1/_2$ Stdn. auf 135 bis 150° erhitzt, das deutlich nach p-Toluolsulfochlorid riechende Reaktionsprodukt mit Wasser am Rückflußkühler gekocht, um die gebildete Sulfaminsäure und das Sulfochlorid zu verseifen, und dann alkalisch wasserdampfdestilliert. Weitere Aufarbeitung wie gewöhnlich. Ausbeute 1,6 g n-Octyläthylamin (20,4% d. Th.). Es war auch hier hauptsächlich Oxydation aufgetreten.

Reaktion mit Acetylchlorid.

N-Methylanilin: Zu einer Lösung von 13 g N-Methyl-p-toluolsulfanilid (0,05 Mol) und 13,5 g $AlCl_3$ in 50 ccm Nitrobenzol wurde eine Mischung von 7,8 g Acetylchlorid (0,1 Mol) und 50 ccm Nitrobenzol bei 22 bis 30° hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 5 Stdn. auf 90 bis 100° erhitzt. Bei etwa 60° trat lebhafte HCl-Entwicklung ein. Das Reaktionsgut wurde mit Wasser zersetzt und die organische Phase mit Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Auszüge wurden alkalisch wasserdampfdestilliert und das N-Methylanilin isoliert. Sdp.$_{12}$: 81,5°; n_D^{20}: 1,5707; 3,25 g (60,7% d. Th.).

In der Nitrobenzolphase wurden durch Sulfochloridbestimmung nach *Drahowzal-Klamann*[27] 53,8% d. Th. an p-Toluolsulfochlorid nachgewiesen. In dem vom Sulfochlorid und Nitrobenzol befreiten, nicht umgesetzten Sulfanilid konnten 6,8% d. Th. an N-Methylacetanilid nachgewiesen werden.

N-Äthylanilin: 13,5 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid (0,05 Mol) wurden in etwa 16 g Acetylchlorid gelöst und dann 4,1 g wasserfreies Zinkchlorid zugesetzt und 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und aufgearbeitet. 34,8% d. Th. an p-Toluolsulfochlorid konnten nachgewiesen[27] und 0,7 g Äthylanilin (11,5% d. Th., n_D^{20}: 1,5548) isoliert werden. Die Hauptmenge des Reaktionsgutes war verharzt.

[27] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 470 (1951). — *D. Klamann* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 465, 468 (1952). — *D. Klamann*, ebenda **83**, 719 (1952).

UV-Spektrographische Untersuchungen über die Hemmung der Fibrinbildung durch Hexamethylenglykol.

Von

F. Seelich, E. Schauenstein und M. Hochenegger.

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Wien und dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.)

Die spektrale Untersuchung des Systems: Fibrinogen—Thrombin—Hexamethylenglykol im mittleren Ultraviolett ergibt eine Zusatzabsorption in jenen Bereichen, in welchen die Fibrinogen-Fibrinumwandlung ihren Ausdruck findet; jedoch ist der bei Gegenwart von Hexamethylenglykol beobachtete Effekt wesentlich geringer als der bei normaler Fibrinbildung auftretende. Die Wirkung des Hexamethylenglykols wird auf Grund früherer Befunde als Hemmung der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen C=O- und NH-Gruppen gedeutet.

Die so zahlreichen Bemühungen um ein Verstehen des Reaktionsmechanismus der Blutgerinnung haben in jüngster Zeit einen wesentlichen Erfolg gebracht — die weitgehende Aufklärung des Reaktionsablaufes bei der Bildung von Fibrin aus Fibrinogen unter Einwirkung von Thrombin. Nachdem schon früher vermutet worden war, daß die Wirkung des Thrombins der eines Ferments entspricht, das die Struktur des Fibrinogens so verändert, daß letzteres imstande ist, zu einem Fibrin-coagulum zu vernetzen[1], konnten 1951 *Bailey, Bethelheim, Lorand* und *Middlebrook*[2] und auch *Laki*[3] über Versuchsergebnisse berichten,

[1] *A. Schmidt*, Weitere Beiträge zur Blutlehre. Wiesbaden: Verl. Bergmann. 1895. — *O. Hammarsten*, A Textbook of Physical Chemistry. New York: Verl. Wiley. 1914. — *E. Wöhlisch*, Ergebn. Physiol. 28, 443 (1929). — *H. Eagle* und *T. Harris*, J. Gen. Physiol. 20, 543 (1937). — *P. Nolf*, Medicine 17, 381 (1938).

[2] *K. Bailey, F. R. Bethelheim, L. Lorand* und *W. R. Middlebrook*, Nature 167, 233 (1951).

[3] *Koloman Laki*, Arch. Biochem. Biophys. 32, 317 (1951); Nature (Paris) 14, 435 (1951).

die diese Annahme sehr wahrscheinlich machten. Seither wurden von *Lorand* Beobachtungen veröffentlicht[4], die geeignet erscheinen, die letzten Zweifel bezüglich der Richtigkeit dieser Auffassung zu zerstreuen. Die „Denaturase"-Wirkung des Thrombins ist die Folge einer sehr spezifischen und beschränkten Aufspaltung von Glycyl-Peptidbindungen, wobei eine geringe Menge eines Peptids freigesetzt wird, das in anscheinend reinem Zustande isoliert werden konnte. Nach dieser Abspaltung sind die Moleküle des Fibrinogens bzw. des Profibrins, die allerdings noch rund 16% einer dem *Lorand*schen Peptid auffallend ähnlichen Komponente enthalten[5], imstande, intermolekulare Vernetzungsreaktionen einzugehen. Wie man sich eine solche Vernetzung vorzustellen hat, ergibt sich aus den theoretischen Überlegungen von *Wirtz*[6] und aus den Arbeiten von *Schauenstein*[7], der auf Grund der UV-Absorption bei der fibrillären Denaturierung die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen C=O- und NH-Gruppen sehr wahrscheinlich machen konnte (siehe auch S. 83/84).

Die Fibrinogendenaturierung ist nun nicht allein für die Aufklärung der Bildung eines Fibringerinnsels bei der Blutgerinnung von Interesse, sondern auch für die Kenntnis der Faserproteinbildung in lebendem Gewebe. Histologische Beobachtungen führten zu der jetzt wohl allgemeinen Auffassung, daß die Faserproteinbildung, z. B. die von kollagenen Fasern, außerhalb der Zellen erfolgt — wenn auch unter deren aktiver Beteiligung. Es handelt sich hierbei sicher nicht allein um eine fermentativ induzierte Strukturumwandlung gelöster, „nativer" Eiweißkörper, sondern um einen komplizierteren Vorgang unter Beteiligung weiterer Komponenten, wie etwa die fibrilläre Denaturierung durch gerichtete Adsorption an bereits bestehenden orientierten Faserpartikeln[8], oder durch mechanische Eingriffe, wie Zug und Druck[9]. Insbesondere erscheinen auch höher molekulare Kohlehydrate an der Bildung der Faserproteine beteiligt zu sein. Von den zahlreichen, dieses Problem betreffenden Arbeiten können an dieser Stelle nur wenige

---

[4] *L. Lorand*, Nature **167**, 992 (1951). — *L. Lorand* und *W. R. Middlebrook*, Biochemic. J. **52**, 196 (1952). — *L. Lorand*, Fibrino-peptide, Biochemic. J. **52**, 200 (1952).

[5] *E. Schauenstein* und *M. Hochenegger*, J. Polymer Sci. (1953), im Druck.

[6] *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **2 b**, 94, 314 (1947); **3 b**, 131 (1948); Z. Elektrochem. **54**, 47 (1950).

[7] *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 820 (1949). — *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Z. Naturforsch. **5** b, 281 (1950). — *E. Schauenstein*, *M. Hochenegger* und *M. Walzel*, Z. Biol. **104**, 228 (1951). — *E. Schauenstein*, Melliands Textilber. **33**, 591 (1952).

[8] *H. Druckrey* und *D. Schmähl*, Z. Naturforsch. **7 b**, 353 (1952).

[9] *O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature **166**, 1031 (1950).

erwähnt werden, wie z. B. die von *Groß* und Mitarbeitern[10], denen wir eine Analyse der Carbohydratkomponente des Kollagens verdanken. Wir verweisen auch auf die Beobachtungen von *Morrione*[11] und von *Randall* und Mitarbeitern[12]. *Sacerdote de Lustig* und *Mancini*[13] berichten, daß bei in vitro kultiviertem embryonalem Mesenchymgewebe Hodenhyaluronidase, die ein Gemisch verschiedener polysaccharidspaltender Fermente darstellt, die Bildung von Kollagenfasern stört, ohne das Zellwachstum zu beeinflussen.

Im Hinblick auf diese Probleme gewinnen jene Arbeiten an Interesse, die über eine Beeinflussung der Eiweißdenaturierung bzw. der Faserproteinbildung durch Kohlehydrate, durch Mucopolysaccharide oder durch mehrwertige Alkohole berichten. Beobachtet wurde eine Hemmung der Hitzekoagulation[14] sowie auch der Fibrinbildung[15]. Die Arbeitsgruppe *Shulman* und *Ferry*[15] verwendet unter anderem Hexamethylenglykol, welches, ohne das Thrombin oder die unmittelbare Vorstufe des Fibrins irreversibel zu verändern, eine Entstehung von Fibrinfasern verhindert. Nach diesen Autoren führt die Reaktion bei Gegenwart ausreichender Mengen von Hexamethylenglykol zu einer Vorstufe des Fibrins (F_n), die sich erst nach Wegdialysieren des Hexamethylenglykols spontan in Fibrin umwandelt:

$$\text{Fibrinogen} \rightarrow F' \rightarrow F_n \rightarrow \text{Fibrin}.$$

F′ dürfte wohl mit dem unvernetzten Profibrin identisch sein, das auf Grund der Befunde von *Laki*[3] und von *Lorand*[4] als primäres Reaktionsprodukt der Fibrinogen-Thrombinreaktion anzusehen ist. F_n repräsentiert nach *Shulman* und *Ferry* ein nicht einheitliches Polymerisat kettenförmig aneinander gelagerter F′-Moleküle, anscheinend hauptsächlich aus Dimeren dieser Vorstufe des Fibrins bestehend. Wir stellten uns nun

---

[10] *J. Gross, J. H. Highberger* und *F. O. Schmitt*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **80**, 462 (1952). — *J. H. Highberger, J. Gross* und *F. O. Schmitt*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **37**, 286 (1951).

[11] *Th. G. Morrione*, J. Exp. Med. **96**, 107 (1952).

[12] *J. T. Randall, R. D. B. Fraser, S. Jackson, A. V. W. Martin* und *A. C. T. North*, Nature **169**, 1029 (1952).

[13] *E. Sacerdote de Lustig* und *R. E. Mancini*, Rev. Soc. Argent. Biol. **26**, 234 (1950).

[14] *R. Fischer*, Exper. **3**, 29 (1947). — *B. Drevon* und *R. Plan*, C. r. Soc. biol. Paris **144**, 21/22 (1523/24) (1950). — *H. Bergstermann*, Klin. Wschr. **30**, 392 (1952).

[15] *J. D. Ferry* und *S. Shulman*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3198 (1949). — *S. Shulman, W. C. Herwig* und *J. D. Ferry*, Arch. Biochem. Biophys. **32**, 354 (1951). — *S. Shulman*, Arch. Biochem. **30**, 353 (1951). — *S. Shulman* und *J. D. Ferry*, J. Physic. Coll. Chem. **55**, 135 (1951). — *J. D. Ferry*, Angew. Chem. **64**, 338 (1952). — *J. D. Ferry, S. Shulman* und *J. F. Foster*, Arch. Biochem. Biophys. **39**, 387 (1952).

zur Aufgabe, die UV-Absorption des Zwischenproduktes F_n zu untersuchen, um auf diesem Wege zu Vorstellungen betreffend den Charakter der Strukturumwandlung zu gelangen.

Die spektrale Untersuchung des Systems: Fibrinogen—Thrombin—Hexamethylenglykol erscheint auch im Hinblick auf vorangegangene Arbeiten[16] von Interesse, in denen gezeigt werden konnte, daß bei der Aggregation von Eiweißpartikeln, besonders bei der fibrillären Denaturierung, eine neue Absorption im UV auftritt. Die bisherigen experimentellen Befunde sprachen mit größter Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese „Zusatzabsorption" dem Peptidgerüst zuzuschreiben ist. Auf Grund der Tatsache, daß die normale Peptidgruppe im Gebiet der beobachteten Zusatzabsorption praktisch durchlässig ist, und an Hand von entsprechendem Vergleichsmaterial, ergab sich als plausibelste Deutung die Zuordnung der neu auftretenden Banden zur Enolform der H-gebundenen Peptidgruppe.

Da nun nach der Theorie von *Wirtz*[6] die Umlagerung in die Enolform nur auf Grund entsprechend ausgedehnter Systeme durch H-Brücken vernetzter Peptidgruppen möglich wird, läßt die Intensität der Zusatzabsorption gewisse Aussagen über das Ausmaß neu gebildeter oder aufgesprengter Wasserstoffbrücken zu.

Experimentelles.

Gemäß den Angaben von *Shulman* und *Ferry*[15] wurde eine Fibrinogenlösung (1,2 bis 1,3 g/l) in 0,4 m NaCl und 0,05 m Phosphatpuffer (pH 6,25) bereitet, die 0,4 m Hexamethylenglykol enthielt. Zu 30 bis 50 ccm dieser Lösung wurden zirka 3 mg Thrombin gegeben, gut durchgemischt und die Lösung bei Zimmertemperatur unter Verschluß stehen gelassen. In bestimmten Zeitabständen wurde ein Spektrum unter Gegenschaltung einer bis auf den Fibrinogengehalt identischen Vergleichslösung aufgenommen. (Wasserstofflampe als Lichtquelle, Methode mit zentrisch rotierender Sektorblende und Vergleichsspektren[17].) Insgesamt wurden drei Versuchsreihen angesetzt.

Ergebnisse.

Die Kurve 2 der Abb. 1 gibt die nach rund 40stündiger Reaktion gemessene Absorptionskurve wieder (Versuch I). Allgemein geht daraus hervor, daß im Zuge der Polymerisation tatsächlich eine wenn auch schwache, so doch eindeutige zusätzliche Absorption auftritt.

Um sich über das tatsächliche Ausmaß des Effektes zu orientieren, ist es notwendig, die Intensität der durch Streustrahlung vorgetäuschten Lichtabsorption zu bestimmen. Dieser Anteil kann an sich in unserem

[16] *P. Csokán* und *K. Laki*, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 278 (1942). — *M. Hochenegger*, Dissertation Universität Graz (1952).

[17] *H. v. Halban, G. Kortüm* und *B. Szigheti*, Z. Elektrochem. **42**, 628 (1936).

Falle nicht erheblich sein, da schon die *Tyndall*-Absorption des Monomeren im Verhältnis zur Eigenabsorption praktisch vernachlässigbar klein ist. Man erkennt dies am steil abfallenden Kurvenast 3300 ν' sowie an der Koinzidenz zwischen speziellem Extinktionskoeffizienten des Fibrinogens (Kurve 1) und einer entsprechend zusammengesetzten Modellösung von Tyrosin und Tryptophan (Kurve 1a), die ja bekanntlich in diesem Gebiet die praktisch einzigen absorbierenden Aminosäuren darstellen. Abgesehen von einer geringfügigen Abweichung von zirka 4200 ν' an, die auf die Absorption der „normalen", das heißt freien, mesomeren Peptidgruppe zurückgeht, sieht man somit, daß das Fibrinogen als „quasi-globularer"[18] Eiweißkörper *keine* nennenswerten Zusatzbanden aufweist.

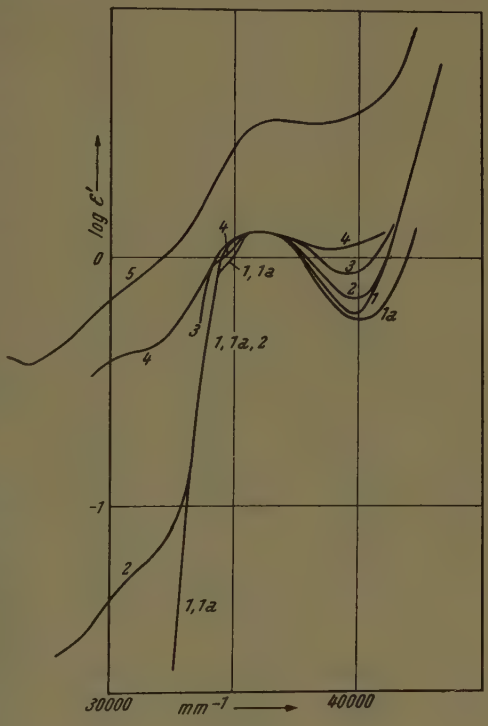


Abb. 1.

Fibrinogen ..... (1)
Modellösung ..... (1a)
Fibrinogen mit Thrombin + Hexamethylenglykol, nach 45h, auf Tyndall korrigiert ..... (2)
Fibrinfilm, ungedehnt ..... (3)
Fibrinfilm, 150% gedehnt ..... (4)
Fibringel ..... (5)

Das besagt nun natürlich nicht, daß im Fibrinogenteilchen keine H-Brücken existieren, sondern läßt lediglich den Schluß zu, daß entweder an sich sehr wenig H-Brücken oder räumlich nicht genügend ausgedehnte Systeme von H-Brücken im Sinne der Theorie von *Wirtz* vorhanden sind.

Dies scheint bei vielen globularen Proteinen, wie Serumalbumin, Insulin, Gramicidin[15], der Fall zu sein.

Im Laufe der Bildung des von *Ferry* und *Shulman* mit F_n bezeichneten Polymerisationsproduktes tritt nun eine Erhöhung des Minimums bei 4000 ν' sowie eine angedeutete Vorbande bei zirka 3000 ν' auf, genau in

[18] „quasi-globular" bedeutet, daß Fibrinogen nicht die typischen Eigenschaften eines Faserproteins zeigt (Unlöslichkeit, Bildung elastisch dehnbarer Filme), sondern in seinen Eigenschaften eher den globularen Proteinen zuzuordnen ist, trotz seiner hohen axialen Asymmetrie.

jenen Spektralbereichen, in denen auf Grund der bisherigen Untersuchungen derartige Effekte erwartet werden müssen.

Eine Überprüfung der Meßfehler unserer Methode ist leicht durch die Ermittlung der Streuung der bei den drei Ansätzen ausgemessenen Absorptionsmaxima gegeben, wobei sich folgende Werte ergeben:

Tabelle 1.

	m_{max}	Mittel	Fehler in 1% m
Fibrinogen	1,778	1,806	$\pm$ 1,05
Nach 0 Stdn....	1,778		
„ 1 Std.....	1,905		$m = \frac{E}{d}$; $E = \log \frac{I_0}{I}$;
„ 16 Stdn....	1,778		
„ 24 „ ...	1,820		$\varepsilon' = \frac{E}{c' \cdot d} \cdot (c' = g/e)$
„ 44 „ ...	1,779		

Tabelle 2.

Versuch	Fehler in m	Mittel
I	$\pm$ 1,05%	$\pm$ 1,14% entsprechend $\pm$ 0,004 log m
II	2,02%	
III	0,34%	

Demgegenüber betragen die festgestellten Absorptionszunahmen:

Tabelle 3.

Versuch		Δ log m bei 4000	Δ log m bei 3000
I	44 Stdn.	+ 0,045	
II	44 „	+ 0,080	
III	39 „	+ 0,066	+ 0,4

Die gemessenen Effekte liegen somit eindeutig außerhalb der Versuchsfehler und sind als reell anzusehen. Wesentlich ist nun, wie bereits bemerkt, den durch *Tyndall*-Strahlung vorgetäuschten Absorptionsanteil zu ermitteln. Hierzu wäre es nötig, bis ins praktisch absorptionsfreie langwellige Gebiet zu messen, was mit unseren festgelegten Konzentrationen und Schichtdicken nicht möglich war. Um zu einer befriedigend genauen Abschätzung zu kommen, wurde folgende Überlegung angestellt: In den drei Versuchen wurde festgestellt, daß die Höhe des Maximums innerhalb der Meßfehler völlig konstant blieb. Der während dieser Zeit unter Umständen angestiegene *Tyndall*-Absorptionsanteil kann demnach bei 3600 ν' höchstens 0,60 bis 2 in log m betragen (Abb. 2). Legt man durch diesen Punkt eine *Tyndall*-

Kurve mit dem Wellenlängenexponenten $n = 2{,}5$, der auf Grund der Teilchenabmessungen hier zu erwarten ist, so kommt man bei 3950 ν' zu einem *Tyndall*-Absorptionswert von 0,70 bis 2 in $\log m$. Zieht man diesen von der Gesamtabsorption ab, so resultiert eine Senkung des Minimums um maximal 0,015 in $\log m$. Somit verbleibt im Durchschnitt ein Absorptionszuwachs von mindestens 0,04 bis 0,05 $\log m$-Einheiten bei 3950 ν', der als konsumptive Lichtabsorption zu werten ist. Außerdem erscheint, wie erwähnt, im Endstadium eine sich gleichfalls sicher über die *Tyndall*-Absorption erhebende Zusatzbande bei zirka 3000 ν', wie Abb. 1, Kurve 2, zeigt.

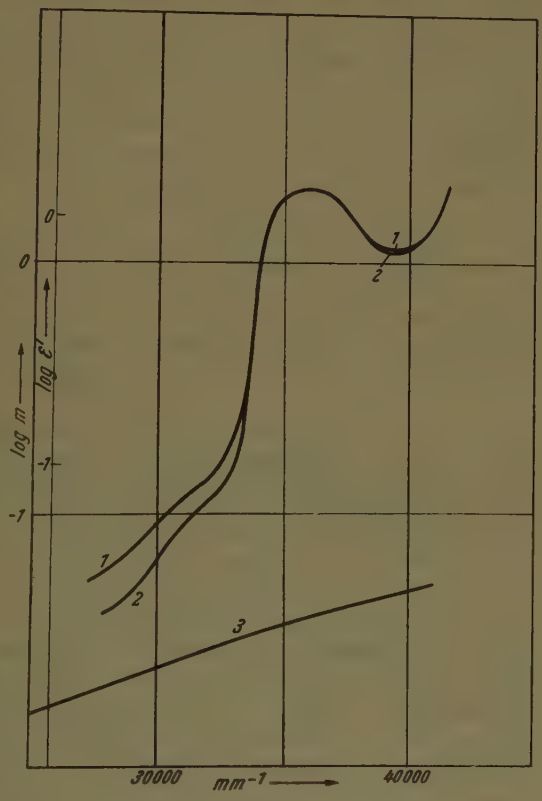


Abb. 2.

Fibrinogen mit Thrombin + Hexamethylenglykol nach 45h ..... (1)
Tyndall-korrigiert ..... (2)
Tyndall-Absorption ..... (3)

Diskussion.

Die Diskussion der festgestellten Effekte hat von der Kurve des Fibrinogens bzw. des Fibrins auszugehen, wie sie in Abb. 1, Kurven 1, 3, und 5 dargestellt sind. Man erkennt die Zusatzbanden in den Gebieten von 3000 und 4000 ν', deren Intensitäten in der Reihenfolge: Fibrinogen < Fibrin, ungedehnt < Fibrin, gedehnt < Fibrin—Gel liegen.

Bedenkt man, daß die drei ersten Stadien durch eine in gleichem Sinne zunehmende dichtere Teilchenpackung bzw. Näherung polarer Gruppen und Ausbildung zusätzlicher H-Brücken zu kennzeichnen sind, so können die Versuchsergebnisse kaum überraschen und ihre Deutung erscheint nicht schwierig.

Das nach 44 Stdn. resultierende Spektrum bei den Versuchen mit Hexamethylenglykol läßt nunmehr die Aussage zu, daß im Falle der

gehemmten Polymerisation grundsätzlich der gleiche Vorgang eintritt, wie bei der Fibrinbildung, nämlich die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen C=O- und N—H-Gruppen. Das Ausmaß dieser Reaktion ist jedoch, wie auch nicht anders zu erwarten war, ganz erheblich kleiner. Im Endstadium unserer Versuche mit Hexamethylenglykol ergaben sich in den beiden Absorptionsgebieten der Zusatzbanden die in der folgenden Tabelle 4 und $\Delta\varepsilon_1'$ angeführten Werte. Die unter $\Delta\varepsilon_2'$ genannten Zahlen entsprechen den Zusatzeffekten, die bei der Umwandlung von Fibrinogen zum maximal gequollenen Fibringel unmittelbar in der Absorptionsküvette gemessen wurden[16].

Tabelle 4.

	$\Delta\varepsilon_1'$	$\Delta\varepsilon_2'$	%
Bei 4000 ν' ...	0,065	3,199	2,04
„ 3200 ν' ...	0,058	0,992	5,85

Man entnimmt der Tabelle 4, daß beim Glykolversuch langwellige und kurzwellige Zusatzbanden praktisch gleich stark auftreten und daß ihre Intensitäten im Mittel nur etwa 3% der Werte ausmachen, die beim Fibringel gemessen wurden. Im Hinblick auf die wahrscheinliche Abspaltung eines Bruchstückes aus dem Fibrinogenmolekül durch das Thrombin erscheint es wichtig festzustellen, daß sich eine solche Spaltung mit der von uns verwendeten photographischen Aufnahmemethodik auch in den allerersten Reaktionsstadien spektral nicht nachweisen ließ.

Auf Grund der letzten Ergebnisse von *Ferry*, *Shulman* und *Foster* dürften bei unseren Versuchen nach 40stündiger Reaktion zum überwiegenden Teil Teilchen mit einer mittleren Länge von etwa 1500 Å und einer Dicke von zirka 30 Å vorhanden gewesen sein. Da aber bezüglich der effektiven Teilchengrößen und die Anteile der Teilfraktionen nichts Sicheres bekannt ist, erscheint eine Zuordnung der festgestellten geringfügigen Zusatzbanden zu einer bestimmten Fraktion nicht möglich.

Man kommt somit zu der Feststellung, daß auch die durch Hexamethylenglykol weitgehend gehemmte Polymerisation des proteolytisch aktivierten Fibrinogens eindrucksvoll den Zusammenhang zwischen Zusatzabsorption und Eiweißpolymerisation demonstriert. Die nach *Shulman* und *Ferry* vorwiegend nur bis zum Dimeren verlaufende Reaktion führt erwartungsgemäß zu Zusatzbanden, deren Intensität nur einen Bruchteil der bei Fibrin gemessenen Werte ausmacht. Die beobachtete Beeinflussung der zwischenmolekularen Vernetzung scheint kein Sonderfall zu sein. Verschiedene Befunde lassen erwarten, daß höher molekulare Stoffe, wie z. B. lösliche Polysaccharide, bereits in geringerer Konzentration die Faserbildung des Fibrins beeinflussen. Wir erhoffen uns von der Untersuchung derartiger Systeme einige, für die Aufklärung der Faserbildung in vivo wertvolle Ergebnisse.

Synthese von Cyaninfarbstoffen.

Von

M. Pailer und Editha Kuhn.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und aus dem photochemischen Laboratorium Dr.-Ing. *G. Kail*, Wien.

(*Eingelangt am 4. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.*)

Es werden Synthesen neuer Cyaninfarbstoffe beschrieben, die sich vom Naphthyridin- und Chinolinringsystem ableiten. Die beschriebenen Farbstoffe werden chromatographisch auf ihre Reinheit geprüft, die Absorptionsspektren aufgenommen und verglichen, sowie typische Bestandteile analytisch erfaßt.

Im Verlauf von Arbeiten über Cyaninfarbstoffe wurden von uns einige neue stickstoffreiche Verbindungen in diese Klasse eingeführt. Die vorliegende Arbeit beschreibt Cyaninfarbstoffe, die sich vom 1,8-Naphthyridin ableiten, und zwar Trimethin-, Mero- und Rhodacyanine. Diese haben wir bezüglich Ausbeute, Lage des Absorptionsmaximums, sowie der „Deviation" bei den Merocyaninen mit den entsprechenden Chinolinderivaten verglichen. Die Naphthyridinderivate ergeben im Durchschnitt um 15 bis 20% bessere Ausbeuten, namentlich bei Kondensation im sauren Medium. Der zweite Stickstoff im Ringsystem verschiebt das Absorptionsmaximum um fast 20 mμ nach längeren Wellen.

Während der Durchführung unserer Untersuchungen gelangte uns eine Arbeit eines amerikanischen Arbeitskreises[1] zur Kenntnis, in welcher an Hand eines größeren Versuchsmaterials allgemein festgestellt wurde, daß mit Erhöhung der Basizität die „Deviation", das heißt die Abweichung des Absorptionsmaximums der Merocyanine vom Mittel aus Absorptionsmaximum des entsprechenden Trimethincyanins und des entsprechenden Oxonols, kleiner wird. Die von uns gemachten Beobachtungen stimmen damit überein. Die „Deviation" der Maxima bei

[1] *L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. Cressmann* und *S. G. Dent* jr., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5332 (1951).

unseren Merocyaninen ist bei den Chinolinderivaten entsprechend ihrer schwächeren Basizität merklich größer.

Die zu erwartende Kondensation des 2,4-Dimethyl-1,8-naphthyridin-1-monojodäthylats (Ia) an den beiden reaktionsfähigen CH_3-Gruppen zu einem hochkondensierten Farbstoff (II) trat nicht ein. Es bildeten sich unter verschiedenen Bedingungen (saures bis alkalisches Medium, verschiedene Lösungsmittel, verschiedene Kondensationsmittel) immer nur Farbstoffgemische, die auf Grund ihres Jodgehaltes (20,1%) als gewöhnliche Trimethincyanine angesehen werden müssen. Höher kondensierte Farbstoffe hätten Jodgehalte von 16 bis 18%.

Die Zuordnung der Wellenlängen zu einem der möglichen Kondensationsprodukte erfolgte aus Analogieschlüssen, da im allgemeinen die o,o'-Kondensationsprodukte („Carbocyanine") kürzerwellig absorbieren. Bei unseren Trimethincyaninen bildete sich als Hauptmenge der o,o'-Farbstoff, der von zwei Farbstoffen mit längerwelliger Absorption begleitet war. Bei den Merocyaninen und Rhodacyaninen konnte das Mengenverhältnis durch Änderung der Kondensationsbedingungen variiert werden (siehe experimenteller Teil).

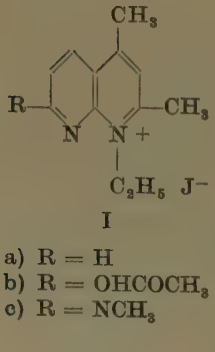
Experimenteller Teil.

Trimethinfarbstoffe.

Bis-(7-acetamino-4(2)-methyl-1,8-naphthyridin)-trimethincyanin-2(4) (IIIa).

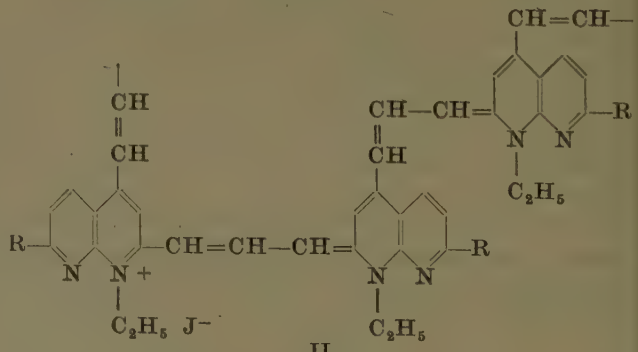
7-Acetamino-2,4-dimethyl-1,8-naphthyridin-1-monojodäthylat (Ib): 1 Mol 7-Acetamino-2,4-dimethyl-1,8-naphthyridin[2] wurde mit 1 Mol Äthyljodid 24 Stdn. in einem Einschlußrohr im kochenden Wasserbad erhitzt. Das so erhaltene gelbe Produkt wurde aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schwach gelbe Nadeln. Die wäßrige Lösung fluoresziert. Schmp. 251°. Ausbeute 97 bis 99%.

Formelübersicht.



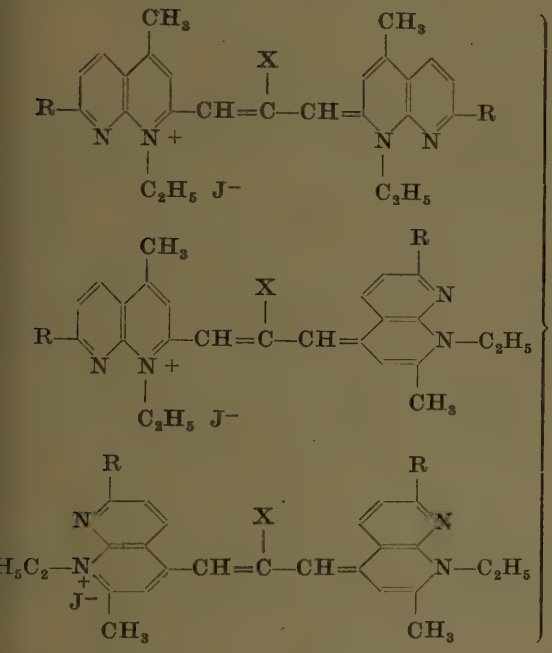
I

a) R = H
b) R = $OHCOCH_3$
c) R = NCH_3



II

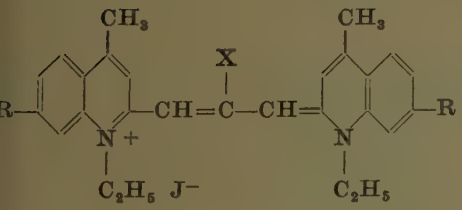
[2] *J. Bernstein, B. Stearns, E. Shaw* und *W. A. Lott*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1151 (1947).



III

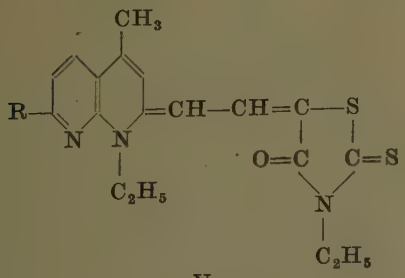
a) R = $NHCOCH_3$
b) R = $NHCOCH_3$
c) R = $NHCOCH_3$
d) R = OCH_3

X = H
X = CH_3
X = C_2H_5
X = H



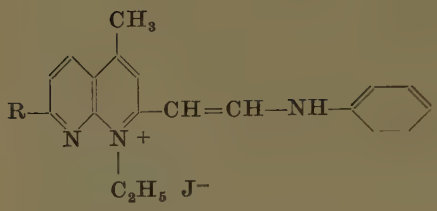
a) R = $NHCOCH_3$, X = H
b) R = $NHCOCH_3$, X = CH_3
c) R = $NHCOCH_3$, X = C_2H_5

IV



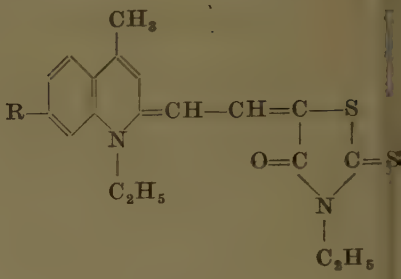
V

a) R = $NHCOCH_3$
b) R = OCH_3



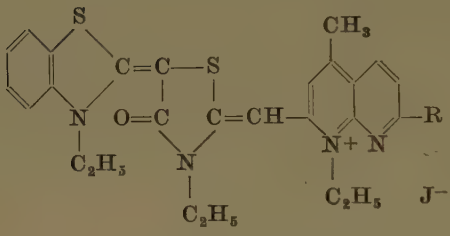
VI

a) R = $NHCOCH_3$
b) R = OCH_3



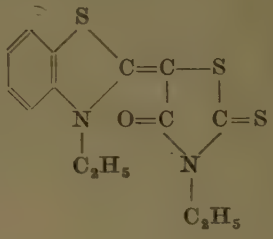
VII

a) R = $NHCOCH_3$
b) R = OCH_3

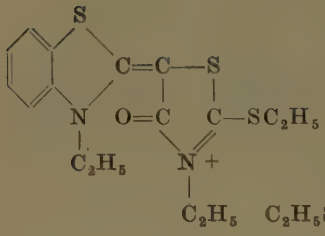


VIII

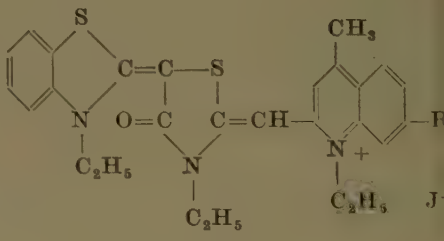
R = $NHCOCH_3$



IX



X



XI

R = $NHCOCH_3$

Jodbestimmung durch Kaliumaufschluß[3]:

$C_{14}H_{18}ON_3J$. Ber. J 34,2. Gef. J 33,9.

Kondensation zum Farbstoff (IIIa). 3 g (Ib) wurden in 50 ml Acetanhydrid unter Erhitzen gelöst und 3 g Orthoameisensäuretriäthylester zugesetzt. Es erfolgte sofort ein Farbumschlag der anfänglich fluoreszierenden Lösung über Grün auf Dunkelblau. Nach $^1/_2$ Std. Kochen wurde heiß filtriert. Das Acetanhydrid wurde im Vak. abgedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde der Farbstoff zunächst mit Äther ausgefällt, abgesaugt und hierauf mit 30 ml Äther ausgekocht. Das dunkelblauviolette Pulver ließ sich aus Chloroform umkristallisieren. Dunkelblaue

[3] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950).

Blättchen. Rohausbeute 2,2 g; nach 3maligem Umkristallisieren 1,8 g (das ist 69% d. Th.). Schmp. 291 bis 294° (Zers.).

$C_{29}H_{33}O_2N_6J$. Ber. J 20,3. Gef. J 20,05.

Chromatographische Reinigung des Farbstoffes: Säule von Aluminiumoxyd nach *Brockmann*, Lösungsmittel reines Chloroform, entwickelt mit Chloroform + absol. Alkohol (8%). Ganz oben langsam wandernde, breite blaue Schicht (90% der Gesamtmenge), dann in kleinen Abständen zwei grüne Schichten und schließlich noch ein feiner gelber Rand (Jodäthylat).

Spektren: Die Hauptmenge zeigte bei der Untersuchung im *Beckman*-Spektrophotometer DU ein Absorptionsmaximum bei 657 mμ. Diese Wellenlänge entspricht als die kürzeste dem o,o'-Trimethincyanin. Die beiden Nebenschichten haben Maxima bei 690 mμ und 711 mμ (o,p'- und p,p'-Produkt).

Bei Kondensationen im alkalischen Medium (Alkohol-Piperidin, Alkohol-wfr. Kaliumkarbonat, Pyridin-Triäthylamin) ist die Ausbeute wesentlich schlechter. Sie betrug durchschnittlich 20%.

ms-Methyl-bis-(7-acetamino-4(2)-methyl-1,8-naphthyridin)-trimethincyanin-2(4) (IIIb).

Darstellung aus (Ib) und Orthoester analog dem Farbstoff (IIIa). Ausbeute 77%. Blaue Blättchen. Schmp. 297° (Zers.).

$C_{30}H_{35}O_2N_6J$. Ber. J 19,8. Gef. J 19,5.

Das Chromatogramm ist ähnlich dem von (IIIa). Absorptionsmaxima: 644 mμ (Hauptmenge), 676 mμ, 700 mμ.

ms-Äthyl-bis-(7-acetamino-4(2)-methyl-1,8-naphthyridin)-trimethincyanin-2(4) (IIIc).

Darstellung aus (Ib) und Orthopropionester analog dem Farbstoff (IIIa). Ausbeute 58%. Blauschwarze Blättchen. Schmp. 298 bis 299° (Zers.). Absorptionsmaxima: 650 mμ (Hauptmenge), 685 mμ, 704 mμ.

Bis-(7-methoxy-4(2)-methyl-1,8-naphthyridin)-trimethincyanin-2(4) (IIId).

Die Kondensation erfolgte analog (IIIa) durch Kochen von 7-Methoxy-2,4-dimethyl-1,8-naphthyridin-1-monojodäthylat (Ic) und Orthoameisenester in Acetanhydrid. Blaue, stark glänzende Nadeln. Schmp. 277° (Zers.). Ausbeute 56%. Trennung chromatographisch. Maxima: 625 mμ (Hauptmenge), 668 mμ (Spuren).

Bis-(7-acetamino-4(2)-methylchinolin)-trimethincyanin-2(4) (IVa).

Die Darstellung erfolgte analog (IIIa) durch Kondensation des 7-Acetamino-2,4-dimethylchinolinjodäthylats mit Orthoameisenester. Blaues, kristallinisches Pulver. Schmp. 241° (Zers.). Ausbeute bei Kondensation in Alkohol 3%, in Acetanhydrid 42%. Maxima: 635 mμ; Nebenprodukte: 671 mμ und 685 mμ.

$C_{31}H_{35}O_2N_4J$. Ber. J 20,4. Gef. J 20,1.

Das 7-Acetamino-2,4-dimethylchinolinjodäthylat wurde durch Erhitzen von 7-Acetamino-2,4-dimethylchinolin[4] mit 2 Mol Äthyljodid auf 100° (Bombenrohr) erhalten. Reinigung durch Umlösen aus wenig Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Gelbliche Nadeln. Schmp. 267° (Zers.). Ausbeute 85%.

$C_{14}H_{19}ON_2J$. Ber. J 34,30. Gef. J 34,25.

ms-Methyl-bis-(7-acetamino-4(2)-methylchinolin)-trimethincyanin-2(4) (IVb).

Schmp. 298° (Zers.). Ausbeute 50%. Maxima: 625 mμ; Nebenprodukte: 656 mμ, 681 mμ.

$C_{32}H_{37}O_2N_4J$. Ber. J 20,0. Gef. J 19,8.

ms-Äthyl-bis-(7-acetamino-4(2)-methylchinolin)-trimethincyanin-2(4) (IVc).

Schmp. 272° (Zers.). Ausbeute 50%. Maxima: 630 mμ; Nebenprodukte: 667 mμ, 681 mμ.

$C_{33}H_{39}O_2N_4J$. Ber. J 19,8. Gef. J 19,43.

Merocyanine.

7-Acetamino-2(4)-methyl-1,8-naphthyridin-N-äthylrhodanin-4(2)-merocyanin (Va).

Darstellung von 4(2)-Anilidovinyl-7-acetamino-2(4)-methyl-1,8-naphthyridin-1-monojodäthylat (VIa). 3,7 g Jodäthylat (Ib) wurden mit 4 g Äthylisoformanilid[5] unter mehrfachem Umrühren $^1/_4$ Std. auf 115° erhitzt. Die nach dem Abkühlen teigig erstarrte Substanz wurde mit Alkohol versetzt und nach vollkommenem Lösen in 30 ml warmes Wasser gegossen. Dabei fiel ein bräunliches Produkt aus, das zuerst aus wenig Methanol, dann aus Methanol-Chloroform (5 : 1) umkristallisiert wurde. Die abgesaugte Substanz wurde mit Aceton und hierauf mit Äther gewaschen. Hellbraune Blättchen. Schmp. 296°. Ausbeute 3,8 g (das ist 71% d. Th.).

$C_{21}H_{23}ON_4J$. Ber. J 26,8. Gef. J 26,62.

Kondensation von (VIa) mit N-Äthylrhodanin[6]. Die Kondensation erfolgte in der üblichen Weise in Pyridin oder Acetanhydrid. Die Lösung wurde heiß filtriert und das Lösungsmittel im Vak. vertrieben. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und durch Eingießen in warme konz. KBr-Lösung ausgefällt. Der als blauviolettes Pulver ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Die so gereinigte Substanz enthält noch 0,3% Jod. Blauviolette Nadeln. Ausbeute bei Kondensation in Pyridin 30%, in Acetanhydrid 77%.

Chromatogramm: Deutliche Trennung in dunkelblaue und dunkelrote Schicht, unten gelber Ring (Jodäthylat). Durch 2maliges Chromatographieren wurden 2 jodfreie Farbstoffe erhalten. In Wasser, Methanol und Äthanol sind beide gleich löslich, während in Äther und Chloroform der rote Farbstoff leichter löslich ist.

[4] *W. Marckwald* und *C. Schmidt*, Ann. Chem. **274**, 369 (1893).

[5] *L. Claisen*, Ann. Chem. **287**, 365 (1895).

[6] N-Äthylrhodanin, das in der Literatur nur als Öl bekannt ist, wurde durch Destillation an der Ölpumpe bei 110° in langen, derben Prismen vom Schmp. 31° erhalten.

Die Kondensation tritt wieder in o- oder p-Stellung ein. Das Mengenverhältnis o-: p-Produkt läßt sich hier durch Variation der Erhitzungstemperatur bei der Darstellung des Zwischenproduktes (VI) beeinflussen. Bei halbstündigem Erhitzen auf

110° o : p = 75 : 25
115° o : p = 65 : 35
130° o : p = 65 : 35
145° o : p = 55 : 45

Absorptionsmaxima: o-: 549 mμ, p-: 585 mμ.

7-Methoxy-2(4)-methyl-1,8-naphthyridin-N-äthylrhodanin-4(2)-merocyanin (Vb).

Der Farbstoff wurde durch halbstündiges Erhitzen des Jodäthylats (Ic) mit Äthylisoformanilid, Aufarbeiten dieses Zwischenproduktes analog (VIa) und weiterer Kondensation mit N-Äthylrhodanin in Pyridin hergestellt. Nach Abdampfen des Pyridins im Vak. wurde mit einigen ml Methanol versetzt und mit konz. Ammonbromidlösung ausgesalzen. Schmp. 276°. Ausbeute 48% d. Th. Maxima: 536 mμ, 580 mμ.

7-Acetamino-2(4)-methylchinolin-N-äthylrhodanin-4(2)-merocyanin (VII).

2 g 7-Acetamino-2,4-dimethylchinolinjodäthylat wurden mit 2 g Diphenylformamidin[5] in 10 ml Acetanhydrid gekocht (1/2 Std.). Die Lösung färbte sich dunkel, nach dem Abkühlen fiel ein braunes Produkt, das abgesaugt und zunächst mit wenig Methanol und dann mit viel heißem Wasser gewaschen wurde (es ist nicht so leicht löslich wie das entsprechende Naphthyridinderivat). Ausbeute 1,6 g, das ist 59,3% d. Th.

$C_{22}H_{24}ON_3J$. Ber. J 26,85. Gef. J 26,83.

Die Kondensation mit N-Äthylrhodanin wurde in Pyridin vorgenommen. Ausbeute 38%. Maxima: 530 mμ, 557 mμ.

Der rote Farbstoff ist in Wasser und Methanol etwas besser löslich als der blaue.

Rhodacyaninfarbstoffe.

Rhodacyaninfarbstoff aus Benzthiazol-N-äthylrhodanin-merocyanin und 7-Acetamino-2,4-dimethyl-1,8-naphthyridin-1-monojodäthylat (VIII).

1 g Benzthiazol-N-äthylrhodanin-merocyanin[7] (IX) wurde mit 3 g Diäthylsulfat 20 Min. auf 130° erhitzt. Das so erhaltene rotorangefarbige Öl (X) wurde einige Male mit Äther gewaschen. Nach Lösen in 20 ml absol. Pyridin wurde 1,2 g 7-Acetamino-2,4-dimethyl-1,8-naphthyridin-1-monojodäthylat hinzugefügt. Auf Zusatz von Triäthylamin färbte sich die Lösung in der Kälte schon dunkelblau. Nach 10 Min. Kochen fiel beim Abkühlen zunächst ein hellviolettes Produkt aus, das sich als angefärbtes Ausgangsmaterial erwies. Aus der tiefvioletten Lösung wurde mit Äther ein öliges Harz ausgefällt, das mehrmals von frischem Äther dekantiert wurde. Nach Abgießen der gelbroten Ätherlösung wurde in Alkohol aufgenommen, mit 0 ml ges. Kaliumjodidlösung versetzt und mit gleichem Volumen kalten

[7] A. P. 2185182.

Wassers verdünnt. Dabei fiel der Farbstoff in feinen Prismen, die metallisch glänzen, aus. Schmp. 220° (Zers.). Ausbeute 1,02 g, das ist 51% d. Th.

$C_{26}H_{26}O_2N_5S_2J$. Ber. J 20,36. Gef. J 21,2.

Chromatogramm: Oben feine, braune Harzschicht, dann 0,7 cm breite blaue Schicht, 1 cm weiß, 0,5 cm rote Schicht. Nach der mechanischen Abtrennung der Schichten und nochmaligem Chromatographieren, Eluieren mit absol. Methanol lassen sich die Farbstoffe getrennt kristallisieren. Schmp. des roten Farbstoffes 240° (Zers.). Schmp. des blauen Farbstoffes 257 bis 259° (Zers.). Maxima: 556 mμ, 598 mμ.

Auch hier wurden verschiedene Arten der Kondensation durchgeführt und die Prozentanteile des in o- oder p-Stellung kondensierten Produktes bestimmt:

Alkohol, absol. und K_2CO_3 wfr.	o : p = 70 : 30
Pyridin	o : p = 78 : 22
Acetanhydrid	o : p = 60 : 40
Chinolin	o : p = 45 : 55 (sehr viel Harz)

Rhodacyaninfarbstoff aus Benzthiazol-N-äthylrhodanin-merocyanin und 7-Acetamino-2,4-dimethylchinolinjodäthylat (XI).

Das orangefarbene Öl (X) wurde in Pyridin mit 7-Acetamino-2,4-dimethylchinolinjodäthylat unter Zusatz von Triäthylamin kondensiert. Unter Abspaltung von Merkaptan bildete sich der Farbstoff. Die Aufarbeitung erfolgte analog (VIII). Der Farbstoff zeigte größere Tendenz zur Kristallisation, so daß er schon durch Fällen mit Äther aus alkohol. Lösung fest herauskommt. Umgefällt wurde aus Alkohol-ges. KJ-Lösung. Metallisch glänzendes Kristallpulver. Schmp. 186° (Zers.). Ausbeute 29% d. Th.

$C_{27}H_{27}O_2N_4S_2J$. Ber. J 20,16. Gef. J 20,9.

Chromatogramm: analog (VIII). Maxima: 547 mμ, 596 mμ.

Vergleichende Zusammenstellung der Absorptionsmaxima der vorher beschriebenen Naphthyridin- und Chinolinfarbstoffe.

Farbstoff	Maximum [mμ]	Deviation [mμ]	Farbstoff	Maximum [mμ]	Deviation [mμ]
(IIIa) o,o′	657		(XI) blau = p- ...	596	
(IVa) o,o′	635		(IIIb) o,o′	644	
(IIIa) o,p′, p,p′ ..	690, 711		(IVb) o,o′	625	
(IVa) o,p′, p,p′ ..	671, 685		(IIIb) o,p′, p,p′ ...	676, 700	
N-Äthyloxonol	532		(IVb) o,p′, p,p′ ...	656, 681	
(Va) rot = o-	549	45	(IIIc) o,o′	650	
(VII) rot = o-	530	58	(IVc) o,o′	630	
(Va) blau = p- ..	585	36	(IIIc) o,p′, p,p′ ...	685, 704	
(VII) blau = p- ..	557	55	(IVc) o,p′, p,p′ ...	667, 681	
(VIII) rot = o-	556		(IIId) o,o′	625	
(XI) rot = o-	547		(Vb) rot = o-	536	42
(VIII) blau = p- ..	598		(Vb) blau = p- ...	580	25

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

VI. Mitteilung.

Vorläufige Mitteilung über den alkalischen Abbau von Hemizellulosen*.

Von

V. Prey, E. Waldmann, W. Krzandalsky und **H. Swoboda.**

Aus dem Institut für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

(*Eingelangt am 5. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.*)

Unter Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses wird untersucht, welchen Anteil die einzelnen Holzbestandteile, besonders aber die Hemizellulosen, an der Bildung der dabei entstehenden sauren Endprodukte haben. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Hemizellulosen durch ihre unter diesen Bedingungen gebildeten Abbauprodukte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der anfallenden Ablaugen wesentlich beeinflussen.

Beim alkalischen Abbau der Glucose[1] entstehen letzten Endes als efinierte Verbindungen flüchtige Säuren, Milchsäure, höhere Oxysäuren nd Lactone. Dieselben Stoffe findet man auch in den Schwarzlaugen[2], ie beim alkalischen Holzaufschluß zur Gewinnung von Natronzellstoff nfallen.

Da die Hemizellulosen einen namhaften Anteil des Holzes bilden und um größten Teil unter den Aufschlußbedingungen in Lösung gehen, üssen sie auch zur Bildung der eben erwähnten Substanzen beitragen.

* Diese Arbeit gehört zu einem größeren Forschungsprogramm, für essen Durchführung die Österreichische Gesellschaft für Holzforschung die nanziellen Mittel bereitstellte, wofür wir bestens danken.

[1] *J. U. Nef*, Ann. Chem. **357**, 294 (1907); **376**, 1 (1910); **403**, 204 (1913). — *. L. Evans* und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **47**, 3085, 3098, 3102 (1925); , 2665 (1926); **52**, 3680 (1930); **53**, 4384 (1931).

[2] *E. Hegglund*, Holzchemie (1939). — *E. L. Rinman*, Papierfabrikant **10**, , 101 (1912); Svensk Kem. Tidskr. **23**, 163 (1911).

Unter den sauren Hydrolysaten der Hemizellulosen von Harthölzern[3,4] werden immer, wenn auch in wechselnder Menge, Xylose, Methylglucuronsäure und etwas Glucose gefunden, so daß aus diesen Verbindungen der Aufbau der Hemizellulosen gesichert erscheint. Da auch der Polymerisationsgrad der einzelnen Bausteine durch zahlreiche Arbeiten[5] erhärtet ist, scheinen die Hemizellulosen von Harthölzern im allgemeinen so gebaut zu sein, daß 7 bis 19 Xylosereste glykosidisch mit einem Molekül Uronsäure über deren Carbonylgruppe verknüpft und durch Esterbindung mit Hilfe der Carboxylgruppe der Uronsäure an den anderen Holzbestandteilen verankert sind[3,4].

Um zu sehen, in welchem Ausmaße die einzelnen Holzbestandteile, besonders aber die Hemizellulosen, an der Bildung der eingangs erwähnten Endprodukte beteiligt sind, wurden Holz bzw. α-Zellulose, Hemizellulose und Lignin einerseits einer Wasserdampfdestillation im alkalischen Medium unterworfen, anderseits unter den Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses behandelt.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Kohlenhydrate des Holzes sowohl im Verband als Holz als auch einzeln einen ähnlichen Abbau erleiden wie die Glucose; in ihren Wasserdampfdestillaten aus alkalischem Medium wurde Acetol nachgewiesen und quantitativ erfaßt. In den Ablaugen sowohl nach der Wasserdampfdestillation (Tabelle 1) als auch nach der Kochung bei 160° (Tabelle 2) konnten, wie erwartet, größere Mengen flüchtiger und nicht flüchtiger Säuren festgestellt werden (als Gesamtsäuren bezeichnen wir vorläufig alle alkalibindenden Stoffe).

Im Falle der Hemizellulosen (siehe Tabellen 1 und 2) sind die gebildeten Säuremengen in den Ablaugen nach der Kochung bei 160° gegenüber den bei 100° gefundenen rund verdoppelt.

Da aus den orientierenden Vorversuchen hervorgeht, daß die Hemizellulosen durch ihre Abbauprodukte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der beim alkalischen Holzaufschluß anfallenden Ablaugen wesentlich beeinflussen, setzen wir unsere Untersuchungen über den alkalischen Abbau der Hemizellulosen unter verschiedenen Bedingungen, wie wechselndes pH, Temperatur, Zeit usw. fort, und werden

[3] *M. H. O. Dwyer*, Biochemic. J. **20**, 656 (1926). — *H. Pringsheim, K. Weinreb* und *E. Kasten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2025 (1923). — *G. Jayme*, Cellulosechem. **20**, 43 (1942). — *L. E. Wise, M. Murphy* und *A. A. D'Addieco*, Paper Trade J. **122**, 35 (1946). — *R. L. Mitchell* und *G. Ritter*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1958 (1940).

[4] *R. J. McIlroy, C. S. Holmes* und *R. P. Mauger*, J. Chem. Soc. London **1945**, 796. — *E. Anderson, R. B. Kastner* und *M. G. Seeley*, J. Biol. Chem. **144**, 767 (1942). — *E. L. Hirst*, J. Chem. Soc. London **1942**, 70.

[5] *E. Husemann*, J. prakt. Chem. (2) **155**, 13 (1940). — *F. Klages* und *R. Mauerbrecher*, Ann. Chem. **535**, 175 (1938). — *F. Klages* und *R. Niemann*, ebenda **523**, 224 (1936).

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Eingesetzte Substanz (g)	Gelöste Anteile in % der eingesetzten Substanz	Wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz		Nicht wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz	Gesamtsäuren in ccm n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Säuren in ccm n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Neutralstoffe in ccm n/10 Jodlösung pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]
			Hemizellulosen	Lignin				
H III W	Buchenholz (6,02)	23,5	5,0	2,8	15,7	22,4 (95,3) [142,6]	—	0,9 (3,7) [5,6]
H IV W	Buchenholz (5,45)	23,4	3,42	3,36	16,6	24,56 (104,9) [147,8]	9,16 (39,1) [55,1]	1,28 (5,6) [7,5]
He II W	Hemizellulose, Buche (1,23)	100	23,8	—	76,2	47,1 (47,1) [61,8]	8,1 (8,1) [10,8]	15,4 (15,4) [21,0]
He III W	Hemizellulose, Buche (1,24)	100	27,4	—	72,6	43,2 (43,2) [59,5]	9,8 (9,8) [13,5]	13,7 (13,7) [18,7]
	α-Cellulose, Stroh (1,82)	2,7	—	—	2,7	—	—	—
	Lignin Stroh (2,8)	100	—	73	27	17,8 (17,8) [66,1]	1,8 (1,8) [6,6]	0
	Stroh (5,5)	46,2	12,5	15,7	28	18,1 (39,3) [69,8]	4,36 (9,4) [16,7]	0,66 (1,4) [2,5]

darüber, wie über die nähere Untersuchung der dabei entstandenen Spaltstücke in nächster Zeit berichten.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Eingesetzte Substanz (g)	Gelöste Anteile in % der eingesetzten Substanz	Wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz		Nicht wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz	Gesamtsäuren in ccm n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Säuren in ccm n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Neutralstoffe in ccm n/10 Jodlösung pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]
			Hemizellulosen	Lignin				
H III A	Buchenholz (5,9)	63,2	8,1	10,5	44,5	45,6 (71,8) [102,6]	8,8 (13,9) [19,7]	+
H IV A	Buchenholz (5,3)	64,2	6,5	12,9	44,9	45,3 (70,4) [100,9]	9,15 (14,2) [20,3]	+
He III A	Hemizellulose Buche (1,19)	100	17,1	—	82,9	104 (104) [125,5]	12,2 (12,2) [14,6]	+
He IV A	Hemizellulose Buche (1,31)	100	17,1	—	82,9	81,5 (81,5) [98,5]	7,6 (7,6) [9,2]	+
He V A	Hemizellulose Buche (1,24)	100	17,5	—	82,5	103 (103) [133,2]	13,0 (13,0) [15,6]	+
	Lignin Stroh 4,37	100	—	54,0	46,0	16,0 (16,0) [35,0]	3,9 (3,9) [8,5]	—
	α-Cellulose Stroh 3,65	19,4	—	—	19,4	30,0 (159,4) [159,4]	3,27 (17,3) [17,3]	+
	Stroh 5,5	67	7,4	7,8	51,8	54,5 (81,5) [105]	7,5 (11,1) [14,4]	+

Experimenteller Teil.

Destillationsversuche (100° C, Tabelle 1).

Als Destillationsapparatur diente ein 250-ccm-Rundkolben mit einem Aufsatz, der einerseits ein Destillationsrohr hatte, anderseits einen Tropftrichter. Eingesetzt wurde jeweils die zu untersuchende Substanz (zirka 2 bis 6 g) und 100 ccm n/2 NaOH. Die Destillation wurde unter Konstanthalten des Volumens 6 Stdn. durchgeführt, wobei zirka 150 ccm Destillat übergingen. Die Bestimmung der flüchtigen Substanzen im Destillat und die Aufarbeitung des Kolbenrückstandes erfolgte wie unten beschrieben.

Autoklavenversuche (160° C, 4 atü, Tabelle 2).

In einem 2-l-Autoklaven mit Thermometerstutzen und Manometer wurde in einem Stahleinsatz von 250 ccm jeweils 2 bis 6 g Substanz und 200 ccm 2 n NaOH auf 160° erhitzt und 3 Stdn. auf dieser Temp. belassen. Nach dem Abkühlen wurde wieder wie unten beschrieben aufgearbeitet.

Charakterisierung des eingesetzten Versuchsmaterials.

Buchenholz: Für die Aufschlüsse dienten zuerst Buchenholzhackspäne mit einer Spanlänge von zirka 5 cm. Diese Größe wurde gewählt, um den in der Praxis herrschenden Bedingungen zu entsprechen, hatte jedoch den Nachteil eines ungleichmäßigen Angriffes auf die Schnitzel. Für spätere Aufschlüsse wurde Buchenholzmehl eingesetzt, wobei sich zeigte, daß die Filtration große Schwierigkeiten bereitete und eine vollständige Klärung der Lauge nicht erreicht werden konnte. Für die endliche Durchführung verwendeten wir Buchenholzspäne von zirka 3 mm Länge.

Ligningehalt[6]: 23,75%; Pentosangehalt[7]: 26,2%.

Hemizellulose: In einem Leinensack eingefüllte Buchenholzspäne wurden zuerst im Extraktor mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch 1 : 1 zirka 5 Stdn. lang extrahiert und das in den Spänen zurückgehaltene Lösungsmittel durch Wasserdampf ausgeblasen, wobei eine große Menge Alkohol-Benzolgemisch zurückgewonnen werden konnte. Die so vorextrahierten Schnitzel wurden dann mit 4%iger NaOH bei Zimmertemp. 48 Stdn. lang stehengelassen, dann die über Glaswolle filtrierte Lauge in einem Umlaufverdampfer zu Sirupkonsistenz eingedampft. Die Fällung geschah durch Einfließenlassen dieses Sirups in ein gekühltes Alkohol-Salzsäure-Gemisch, das die zur Neutralisation theoretisch notwendige Menge HCl und soviel Alkohol enthielt, daß dieser zu Ende der Fällung noch 60%ig war. Die Hemizellulosen fielen dabei in faseriger Form aus, wurden nach dem Abnutschen mehrmals mit Alkohol aufgeschlämmt, bis dieser farblos ablief. Nach gutem Auspressen des Alkohols wurden sie 3 Tage lang im Vakuumtrockenschrank bei 70°/200 mm getrocknet.

Lignin: 1 kg gehacktes Stroh wurde mit einer Lösung von 60 g Ätznatron in 1800 ccm Alkohol und 1200 ccm Wasser 2 Tage lang in einem verschlossenen Gefäß bei Zimmertemp. stehengelassen, dann mit 3 l Wasser verdünnt und durch ein Faltenfilter unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag durch ein Faltenfilter filtriert und mit Wasser gewaschen, dann nochmals in Alkohol

[6] F A K Normenblätter, Merkblatt 9.

[7] Chem. Techn. Untersuchungsmethoden f. d. Zellstoff- u. Papierfabrikation, E. Merck, Darmstadt 1942, S. 14.

gelöst und im Vak. eingedampft. Das so erhaltene Lignin bei 50°/100 mm 10 Stdn. lang getrocknet, war ein in Soda und Alkalien lösliches gelbbraunes Pulver.

Alphazellulose: Diese wurde aus Strohzellstoff nach der Normalmethode zur Bestimmung der Alphazellulose hergestellt[8].

Die Aufarbeitung der alkalischen Kochlaugen.

In den Kochlaugen wurden jeweils nach Abfiltrieren der ungelösten Anteile in aliquoten Teilen die fällbaren Hemizellulosen, Lignin, die Summe der Säuren und die flüchtigen Säuren bestimmt. Andere flüchtige Substanzen wurden bei den Destillationsversuchen im Destillat nachgewiesen, bei den Autoklavenversuchen nach der Wasserdampfdestillation eines aliquoten Teiles der noch alkalischen Kochlauge.

Bestimmung der wasserdampfflüchtigen, nicht sauren Substanzen: Auf die bei den Wasserdampfdestillationen im alkalischen Medium flüchtigen Substanzen, wie Acetol und Methylglyoxal, wurden mittels *Baudisch*-Reaktion[9] bzw. mit m-Nitrobenzhydrazid[10] geprüft, Acetol nachgewiesen und durch Jodoformtitration[11] quantitativ bestimmt.

Bestimmung der flüchtigen Säuren[12]*:* Die Kochlauge wurde mit der berechneten Menge Phosphorsäure versetzt und destilliert. Versuche, neben der Essigsäure auch die Ameisensäure zu bestimmen, ergaben so geringe Anteile Ameisensäure, daß die Berechnung der flüchtigen Säuren nur als Essigsäure erfolgte.

Bestimmung der Gesamtsäuren: Dazu wird die Kochlauge mit n/10 HCl potentiometrisch titriert. Der Gesamtsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz der Titrationsergebnisse vor und nach dem Aufschluß. Diese Bestimmung wurde zuerst durch Vorversuche an Modellgemischen aus Essigsäure, Milchsäure, Glycerinsäure und Kohlensäure bei verschieden großem Überschuß an freier NaOH überprüft.

Bestimmung der Hemizellulosen: Die Fällung der Hemizellulosen wurde mit einem Gemisch von Alkohol und HCl durchgeführt, und zwar so, wie oben bei der Gewinnung der Hemizellulosen beschrieben. Dabei blieb das Lignin in Lösung, die Hemizellulosen fielen quantitativ und in leicht filtrierbarer Form aus. Die abgenutschten Hemizellulosen wurden zuerst mit wäßr. Alkohol, später mit reinem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat farblos blieb und bei 105° C im Trockenschrank getrocknet.

Bestimmung des Lignins: Bei Aufschlüssen, in denen keine Hemizellulosen in der Kochlauge vorhanden waren, erfolgte die Fällung des Lignins durch HCl. Es resultierte ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der durch ein Faltenfilter abfiltriert wurde. Der Filterrückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses nur mehr hellgelb ablief. Das gefällte und gewaschene Lignin ergab, im Vakuumtrockenschrank bei 80° C getrocknet, ein gelbes Pulver. Bei Aufschlüssen, bei denen auch Hemizellulosen in den Kochlaugen vorhanden waren, wurde das Lignin aus dem alkohol. Filtrat der Hemizellulosenfällung durch Abdampfen des Alkohols gewonnen, dabei fiel der wasserunlösliche Teil des Lignins aus.

---

[8] F A K Merkblatt Nr. 7, Papierfabrikant **1934**, S. 521.
[9] Biochem. Z. **89**, 279 (1918).
[10] *H. A. Spoehr* und *H. Strain*, J. Biol. Chem. **89**, 503 (1930).
[11] Z. analyt. Chem. **74**, 28 (1928).
[12] *W. L. Evans* und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2703 (1926).

Die Trennung verschiedener Gallensäuren mittels Papierchromatographie.

Von

J. Beyreder und **H. Rettenbacher-Däubner.**

Aus der medizinischen Abteilung des Kaiserin-Elisabeth-Spitales der Stadt Wien.

(Eingelangt am 18. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Fünf verschiedene Gallensäuren, und zwar die Tauro-, Glyko-, Desoxy-, Dehydrocholsäure und die Cholsäure werden papierchromatographisch in einem Lösungsmittelsystem aus Toluol, Eisessig und Wasser getrennt. Die Trennung erfolgt aufsteigend und gibt gut reproduzierbare R_f-Werte. Die Entwicklung erfolgt durch Besprühen mit alkoholischer Jodlösung, wobei sich einzelne Gallensäuren charakteristisch anfärben. Sie können auch mit Phosphorsäure im UV-Licht nachgewiesen werden. Die Methode ist für die Untersuchung biologischen Materials brauchbar.

Als Voraussetzung für die Untersuchung biologischen Materials bezüglich dessen Gehaltes an verschiedenen Gallensäuren wurde die papierchromatographische Trennung einiger Gallensäuren mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen versucht und mit der von uns angewandten Methode gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt.

Wir verwenden als Lösungsmittelsystem ein Gemisch von Toluol, Eisessig und Wasser. Die drei Komponenten werden im Scheidetrichter gut geschüttelt und nach Klärung der wäßrige Anteil verworfen. Zur chromatographischen Trennung findet nur die organische Phase Verwendung. Die Chromatographie wird aufsteigend durchgeführt, und zwar genügt eine Steighöhe von 25 bis 28 cm.

Untersucht wurde das Verhalten der Tauro-, Glyko-, Chol-, Desoxy- und Dehydrocholsäure, von denen die erste als 1%ige wäßrige und die drei folgenden als 1%ige alkoholische Lösungen vorlagen. Die Dehydrocholsäure wurde in der gleichen Konzentration in Eisessig gelöst. Es

wurde vorwiegend mit Substanzmengen von 50 γ gearbeitet, wozu 5 cmm der entsprechenden Gallensäurelösungen aufgebracht wurden. Die später angegebenen R_f-Werte sind ausschließlich die Ergebnisse der Trennung verschiedener Gallensäuregemische.

Wir verwendeten vorzugsweise das Filterpapier Whatman Nr. 1 und dafür ein Lösungsmittelgemisch von Toluol (T)-Eisessig (E)-Wasser (W) im Volumsverhältnis 40 : 40 : 8. Nach Trennung der beiden Phasen im Scheidetrichter wird die organische Phase in das Gefäß eingebracht und der Papierstreifen vor dem Eintauchen zur Sättigung 1 Std. eingehängt. Die Laufzeit bei einer Steighöhe von 27 cm beträgt etwa 2 Stdn.

Tabelle 1. R_f-Werte.

	Taurocholsäure	Glykocholsäure	Cholsäure	Desoxycholsäure	Dehydrocholsäure
Whatman 1:					
T-E-W	0,01	0,16	0,58	0,83	—
40 : 40 : 8	0,01	0,16	0,58	—	0,77

Außerdem wurden noch Versuche mit Filterpapier der Fa. Schleicher & Schüll ausgeführt, wobei sich das sehr harte, besonders langsam laufende Papier Nr. 2045 am besten bewährte. Um gute Trennungsergebnisse zu erzielen, mußte die volumsmäßige Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches variiert werden. Die Laufzeit ist zirka $4^1/_2$ Stdn.

Tabelle 2. R_f-Werte.

	Tourocholsäure	Glykocholsäure	Cholsäure	Desoxycholsäure	Dehydrocholsäure
Schl. & Sch. 2045a:					
T-E-W	0,022	0,25	0,62	0,80	—
30 : 30 : 4	0,022	0,25	0,62	—	0,72
Schl. & Sch. 2045b:					
T-E-W	0,022	0,25	0,60	0,78	—
30 : 30 : 4	0,022	0,25	0,60	—	0,73
Schl. & Sch. 2045a:					
T-E-W	0,01	0,17	0,52	0,71	—
40 : 40 : 6					
Schl. & Sch. 2045b:					
T-E-W	0,02	0,20	0,57	0,76	—
40 : 40 : 6					

Die angegebenen R_f-Werte beziehen sich auf freie Gallensäuren, bei nicht zu hohen Konzentrationen verhalten sich die Na-Salze vollkommen gleich.

Zur Entwicklung des Chromatogrammes wird der Streifen gut an der Luft getrocknet und dann zuerst mit Wasser und sofort anschließend mit

einer kalt gesättigten alkohol. Jodlösung leicht besprüht. Das jetzt dunkelbraun gefärbte Papier hellt sich durch Verdampfen des Jods rasch auf und es erscheinen die einzelnen Gallensäuren charakteristisch angefärbt. Und zwar die Tauro- und Glykocholsäure als rotbraune, bei hoher Konzentration als schwarzbraune Spots, die beim Trocknen hellgelb werden und bei niedrigen Konzentrationen ganz abblassen. Die Cholsäure erscheint anfangs in einem schmutzigbraunen Farbton, der langsam in ein leuchtendes Blau übergeht. Die Dehydro- und Desoxycholsäure sind am schwächsten sichtbar und erscheinen kurz nach dem Besprühen mit der Jodlösung als zart gelbe, unscharf begrenzte Flecke. Die Desoxycholsäure kann gesondert besser sichtbar gemacht werden, wenn man den Filterpapierstreifen nach der oben beschriebenen Behandlung trocknen läßt, mit verd. Salzsäure (1 : 1) und anschließend nochmals mit der Jodlösung besprüht. Sie erscheint dann am trockenen Streifen als gelbbrauner Fleck. Mit dieser Methode sind noch 30 γ der einzelnen Gallensäuren nachweisbar.

Bei den von uns verwendeten Substanzmengen sind die Spots der Tauro- und Glykocholsäure annähernd kreisrund, mit einem Durchmesser von zirka 1,5 cm. Etwas größere Flecke ergeben die Dehydro- und Desoxycholsäure, während die Spots der Cholsäure deutlich oval auseinandergezogen sind.

Eine Trennung verschiedener Gallensäuren mit anderen Lösungsmittelsystemen wurde von *D. Kritchevsky* und *M. Kirk*[1] angegeben, die allerdings nur zwei (nämlich die Chol- und Desoxycholsäure) biologisch wichtige Gallensäuren untersuchten. Zur Entwicklung modifizierten sie eine von *R. Neher* und *A. Wettstein*[2] beschriebene Methode mit Phosphorsäure. Wir haben sie ebenfalls verwendet. Dabei erschienen im sichtbaren (weißen) Licht die Tauro-, Glyko- und Cholsäure als hellrosa Spots, während im UV-Licht dieselben Gallensäuren eine leuchtend blaue Fluoreszenz zeigen. Die Dehydro- und Desoxycholsäuren sind nur im UV-Licht zu sehen, und zwar erstere schwach grüngelb, die Desoxycholsäure schwach rosa. Die Spots aller verwendeten Gallensäuren erscheinen im UV-Licht größer und mehr in die Länge gezogen als im sichtbaren Licht und bei der Entwicklung mit Jod. Die R_f-Werte stimmen gut überein.

Die von uns angegebene Methode zur papierchromatographischen Trennung verschiedener Gallensäuren hat sich auch für die Untersuchung von biologischem Material bewährt. Über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden.

[1] *D. Kritchevsky* und *M. Kirk*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4713 (1952).
[2] *R. Neher* und *A. Wettstein*, Helv. Chim. Acta **34**, 2278 (1951).

Zur Theorie der Halogenatbildung.

Von

A. Skrabal[1], w. M. der Österr. Akad. der Wiss.

(Eingelangt am 24. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die Frage, ob es ein für alle drei Halogene Chlor, Brom und Jod gültiges Zeitgesetz für die Bildung von Halogenat aus Hypohalogenit gibt, wird kritisch untersucht. An Stelle der von *F. Foerster* für die entsprechenden Chlorverbindungen gefundenen Beziehung wird auf eine allgemeine Formel hingewiesen, die sowohl das *Fo rster*sche Zeitgesetz — als Spezialfall für entsprechend große Halogenidkonzentrationen — als auch Erklärungsmöglichkeiten für das besondere Verhalten der Brom- und Jodverbindungen beinhaltet.

1. Es ist ein Menschenalter her, daß ich mich mit dem im Titel genannten *Problem* experimentell und gedanklich zu befassen begann, ohne daß es mir in diesen vielen Jahren gelungen wäre, zu einem allseits befriedigenden und *abschließenden Ergebnis* zu gelangen. Herr Kollege *E. Abel*[2] hat für mein Wirken Worte der Anerkennung gefunden, wofür ich ihm dankbar bin. Unter einem hat er an der Hand des gesamten experimentellen Materials eine *eigene Theorie* der Halogenatbildung entwickelt, so daß der Leser zur Auffassung gelangen könnte, daß nunmehr alles in bester Ordnung sei und ein *Schlußstrich* gemacht werden könne.

Dem ist aber nicht so. Sowohl um dies darzutun als auch in Ansehung der Schwierigkeit des Problems und seiner allgemeinen Bedeutung, die über den Spezialfall weit hinausreicht, schließlich auch im Interesse der erwünschten Klarheit und Verständlichkeit, muß ich weit ausholen, selbst auf die Gefahr hin, dem dozierenden Tone zu verfallen.

2. Vorgelegen ist ein *System* einer Vielzahl gleichzeitig verlaufender oder *Simultanreaktionen*. Vornächst beschränke ich mich auf die *Chloratbildung*, weil dieses System am gründlichsten untersucht und am besten bekannt ist.

---

[1] Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

[2] *E. Abel*, Mh. Chem. 82, 751, 1028 (1951).

Um ein verwickeltes Simultansystem aufzuhellen, tut man gut, *schrittweise* vorzugehen und die Versuchsbedingungen derart zu wählen, daß im Experimente eine und *nur eine* Reaktion bzw. Bruttoreaktion vorgelegen ist und von den Teilreaktionen der letzteren eine und *nur eine* geschwindigkeits- oder zeitbestimmend ist, die übrigen aber im laufenden oder fließenden Gleichgewichte sind. Diese einfachsten Fälle ergeben auch die *einfachsten Zeitgesetze*. Von den einfachsten Fällen ausgehend, gelangt man zu einem *allgemeinen Zeitgesetze* der Bruttoreaktion. Ihm gegenüber repräsentieren die einfachen Zeitgesetze häufig *Grenzzeitgesetze*, die aus dem Allgemeinen durch *Entartung* hervorgehen[3].

3. Die *Chloratbildung* kann nach folgenden Reaktionen, die sich im Experimente im wesentlichen auch für sich *allein* beobachten lassen und zweifellos Bruttoreaktionen sind, stattfinden:

$$3\,ClO^- = 2\,Cl^- + ClO_3^-, \qquad (I)$$

$$6\,HClO + Cl^- = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 + ClO_3^-, \qquad (II)$$

$$3\,Cl_2 + 3\,H_2O = 6\,H^+ + 5\,Cl^- + ClO_3^-. \qquad (III)$$

Die *erste* dieser Reaktionen sei nach dem Bromentdecker *A. J. Balard*[4] benannt, der festgestellt hat, daß sie nur dann mit *merklicher* Geschwindigkeit statthat, wenn gleichzeitig *Unterchlorigsäure*[5] vorhanden ist. Da letztere Säure in der Reaktionsgleichung *nicht* aufscheint, spielt sie die Rolle eines *Katalysators*.

Die *zweite* Reaktion sei nach ihrem Entdecker *A. W. Williamson*[6] benannt. Dieser Gelehrte ist auch der Entdecker der Synthese der Mischäther, einer Synthese, die für die *chemische Formelsprache von heute* richtungsweisend geworden ist[7].

Die *dritte* Reaktion sei nach *J. L. Gay-Lussac*[8] benannt, dem großen Erforscher der Halogene, vor allem des Jods. Sie weist nur einen *geringen* Umsatz auf, das Gleichgewicht ist nach der *linken* Seite verlagert, doch kann sie bei *geringer* Azidität auch in der anderen Richtung im Experimente beobachtet werden, namentlich als analoge *Jodreaktion*.

---

[3] *A. Skrabal*, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941), S. 109 u. 152. Auf diese Monographie beziehe ich mich im Texte mit dem Buchstaben H unter Anführung der Seitenzahl.

[4] *A. J. Balard*, Ann. Pharmaz. **14**, 167, 298 (1835).

[5] Dieses Wort gebrauche ich an Stelle des Doppelwortes der üblichen Bezeichnungsweise „unterchlorige Säure", denn „unterchlorig" ist *nicht* die Eigenschaft einer beliebigen Säure, sondern allein die Bezeichnung für die *bestimmte* Säure der Formel HClO.

[6] *A. W. Williamson*, Ann. Chem. **54**, 141 (1845).

[7] Siehe *W. Ostwald*, Der Werdegang einer Wissenschaft (Leipzig 1908), S. 82.

[8] *J. L. Gay-Lussac*, Ann. Chim. **91**, 109 (1814).

Neben unseren *drei* Reaktionen spielen noch folgende *zwei* Reaktionen mit:

$$HClO \gtrless H^+ + ClO^-, \tag{1}$$

$$H^+ + Cl^- + HClO \gtrless H_2O + Cl_2. \tag{2}$$

Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie gegenüber den Reaktionen (I) bis (III) *relativ rasch* sind, so daß sie sich im Zuge der Chloratbildung im Fließgleichgewichte befinden, was durch das Zeichen $\gtrless$ angedeutet sein möge.

4. Bei einer Vielzahl gleichzeitig verlaufender Reaktionen ist die *erste Frage*, die an den Reaktionskinetiker herantritt, die nach den *unabhängigen Reaktionen*, weil aus ihnen die übrigen als abhängige Reaktionen *folgen*. Die Aufgabe der Feststellung der unabhängigen Reaktionen ist letztlich eine *rein mathematische*[9]. Die mathematische Denkweise ist für den modernen Naturwissenschaftler unentbehrlich.

Die Zahl der unabhängigen Reaktionen ist *drei*[10]. Wählen wir I, II, III als unabhängig, so folgen die beiden anderen zwei Reaktionen aus den *zwei* unabhängigen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} 6\,(1) &= (II) + (III) - 2\,(I), \\ 6\,(2) &= (II) - (III). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wählen wir I, 1, 2 als unabhängig, so folgen die abhängigen Reaktionen nach:

$$\left.\begin{aligned} (II) &= (I) + 3\,(1) + 3\,(2), \\ (III) &= (I) + 3\,(1) - 3\,(2). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die Reaktionen *einer* „erlaubten Gruppe" lassen sich aus denen *jeder anderen* darstellen. Das muß so sein, denn wenn von m Reaktionen nur n unabhängig sind, so müssen zwischen den m Reaktionen $(m - n)$ unabhängige Beziehungen bestehen, entsprechend der Identität:

$$m \equiv n + (m - n).$$

5. Bei *drei* unabhängigen Reaktionen kann das im *totalen Gleichgewichte* endende Reaktionsgeschehen in einem Einakter, Zweiakter oder Dreiakter stattfinden. Die Zeitgesetze der *einzelnen* Akte des Dreiakters sind die *einfachsten*, man tut daher gut, im Experimente auf einen *Dreiakter* hinzuarbeiten. Ein solcher liegt vor, wenn von einer aus Hypochlorit (NaClO) und Unterchlorigsäure bereiteten Lösung ausgegangen wird.

Im idealen Dreiakter verlaufen die drei Bruttoreaktionen (I), (II), (III) in zeitlicher Aufeinanderfolge, die Zeitdauer eines jeden Aktes ist

[9] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **83**, 530 (1952).
[10] *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942).

ehr viel länger als die der vorhergehenden. In der folgenden *Übersicht* ind die *Stabilen* durch *s*, die *Instabilen* durch *i* gekennzeichnet.

Die Stabilen folgen aus der Umsatzvariablen der jeweiligen Brutto-eaktion, ihre zwei Instabilen aus den Fließgleichgewichten (1) und (2) ls Funktion der Stabilen und damit ebenfalls als Funktion der Umsatz-ariablen der jeweiligen Bruttoreaktion.

Übersicht

Bruttoreaktion	H^+	Cl^-	ClO^-	HClO	Cl_2	ClO_3^-
I	*i*	*s*	*s*	*s*	*i*	*s*
II	*i*	*s*	*i*	*s*	*s*	*s*
III	*s*	*s*	*i*	*i*	*s*	*s*

Daß in den aus NaClO und HClO bereiteten Lösungen, solange noch ClO^- gegenüber HClO kommensurabel ist, die Reaktion (I) von *Balard* ls Bruttoreaktion *allein* verläuft, habe ich vor langer Zeit dargetan[11]. Während dieses *ersten* Aktes gilt für die *Instabilen*:

$$[H^+] = \text{prop } [HClO]\,[ClO^-]^{-1},$$

$$[Cl_2] = \text{prop } [H^+]\,[Cl^-]\,[HClO],$$

$$= \text{prop } [HClO]^2\,[Cl^-]\,[ClO^-]^{-1}.$$

Mit dem Aufbrauch des ClO^- tritt die Reaktion von *Williamson* als *weiter Akt* in Erscheinung. Er verläuft gegenüber dem ersten, der bei aumtemperatur leicht meßbar ist, derart langsam, daß er nur bei *öherer* Temperatur bequem meßbar ist. Mit dem Aufbrauch des HClO erläuft als *dritter* Akt die Reaktion (III) von *Gay-Lussac* mit *noch eringerer* Geschwindigkeit bis zum totalen Gleichgewichte.

Dieser Dreiakter ist *idealisiert*, im Experimente überlappen sich die eaktionen (II) und (III) merklich. Die Reaktion von *Williamson* ist icht gut isolierbar beim *Chlor*, vielleicht gelingt es besser beim *Brom*. agegen ist im Chlorfalle die Reaktion (III) wieder leicht zu isolieren.

Der reale Dreiakter im Falle der Chloratbildung sieht also so aus: rster Akt die Reaktion (I), zweiter Akt (II) und (III), dritter Akt (III) lein.

6. Der *Dreiaktverlauf* in Lösungen von NaClO und HClO ist *eklatant*. rotzdem will *E. Abel* von den Mehraktern nichts wissen, er kennt — meiner Sprache — *nur Einakter*, und für diesen Einakter stellt er ein eaktionsschema auf, das auf die Reaktion von *Balard* als allein zeit-stimmend hinausläuft, und zwar für *alle drei* Halogene. Der Gedanke

[11] *A. Skrabal* und *A. Zahorka*, Z. Elektrochem. **33**, 59 (1927).
[12] *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower*, J. Phys. Chem. **37**, 1037 (1933).

ist nicht neu, er wurde ganz dezidiert von *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower* schon im Jahre 1933 ausgesprochen[12].

Das Zeitgesetz der Reaktion von *Balard* hat *F. Foerster*[13] in bereits klassisch gewordenen Untersuchungen aufgedeckt. Es lautet:

$$\frac{-d[ClO_3^-]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = \xi' = k\,[HClO]^2\,[ClO^-], \qquad (5)$$

mit HClO als Katalysator. Der Koeffizient k sei als die *Foerster*sche Konstante bezeichnet. Die *Abel*sche Theorie steht und fällt mit der *Foerster*schen Geschwindigkeitsgleichung (5). Letztere soll nach *E. Abel* auch für die analoge Brom- und Jodreaktion gelten.

Das Bestreben, dies im *Experimente* darzutun, ist alt. Schon *F. Foerster* und seine Schule haben sich *vergeblich* bemüht, und dasselbe gilt von den späteren Versuchen von *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower*.

Das Zeitgesetz (5) von *F. Foerster* gilt selbst für das *Chlor* nur *fallweise*. Der Grund ist darin gelegen, daß dieses Zeitgesetz ein „*Grenzzeitgesetz*" ist, das aus dem *allgemeinen* Zeitgesetz durch Entartung hervorgeht.

Es ist heute nicht schwer, Lösungen von NaClO und HClO herzustellen, die so gut wie *chloridfrei* sind[14]. In derartigen Lösungen zeigt die *Foerster*sche Konstante k einen *steigenden Gang*. Die Reaktion von *Balard* ist somit eine *autokatalytische*, sie wird durch das sich bildende Chlorion Cl^- beschleunigt. Bei konstanter ionaler Konzentration beschleunigt NaCl mehr als etwa $NaNO_3$, das Ion Cl^- hat eine *spezifische* Wirkung. Aus dem Zeitgesetz von *Foerster* geht letztere *nicht* hervor, es ist *unzulänglich*.

Ich habe daher nach einem Chemismus (Mechanismus) gesucht, der diesem Tatbestand Rechnung trägt. Er führt zu dem *allgemeinen* Zeitgesetz[15] der Reaktion von *Balard*:

$$\xi' = \frac{[Cl^-]\,[HClO]^3\,[ClO^-]}{\text{prop}\,[Cl^-]\,[HClO] + \text{prop}\,[ClO^-]^2}. \qquad (6)$$

In Lösungen, in welchen das *erste* Nennerglied gegenüber dem zweiten gehörig groß ist, also in entsprechend *chloridreichen* Lösungen, entartet dieses Zeitgesetz zu dem Zeitgesetz (5) von *F. Foerster*.

Zur Zeit *Foerster*s war es *nicht* möglich, gehörig chloridarme Lösungen von NaClO und HClO herzustellen, und allein diesem Umstande hat *Foerster* die Entdeckung seines Zeitgesetzes zu verdanken. Auch ich selbst glaubte vorerst, das *Foerster*sche Zeitgesetz in *reinster* Form in

---

[13] *F. Foerster* und *F. Jorre*, J. prakt. Chem. **59**, 53 (1899). — *F. Foerster* ebenda **63**, 141 (1901); Z. Elektrochem. **23**, 137 (1917).

[14] *M. P. Applebey*, J. Chem. Soc. London **115**, 106 (1919). — *A. Skrabal* und *R. Skrabal*, Mh. Chem. **71**, 251 (1938).

[15] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **72**, 200 (1938).

chloridfreien Lösungen auffinden zu müssen, mußte mich aber später von dem Gegenteil überzeugen.

7. Im Falle der Chlorreaktion ist die *Kunst des Analytikers* so weit gediehen, daß man neben *Chlorat alle* Reaktanten, die im Zeitgesetz (6) aufscheinen, durch *chemische Analyse* quantitativ ermitteln kann, und zwar auch in dem *reagierenden* Systeme[16].

Mit Hilfe dieser Analyse läßt sich zeigen, daß die Stöchiometrie der *Balard*schen Reaktion durch die Gl. (I) richtig wiedergegeben wird, daß [HClO] im Zuge der Reaktion *konstant* und also nicht Reaktant, sondern Katalysator ist. Die Reaktion (I) verläuft für sich allein oder isoliert.

Dagegen läßt sich die Reaktion (II) von *Williamson nicht* isolieren, sie und die Reaktion (III) überlappen sich merklich. Wohl aber läßt sich wieder die Reaktion (III) von *Gay-Lussac* im isolierten Zustande beobachten.

Das allgemeine Zeitgesetz der letzteren kann man aus der allgemeinen Gl. (6) mit Hilfe der laufenden Gleichgewichte (1) und (2) leicht gewinnen. Es lautet:

$$\xi' = \frac{[Cl_2]^3}{\text{prop}\,[H^+]^4\,[Cl^-]^3 + \text{prop}\,[H^+]\,[Cl^-]\,[Cl_2]}. \tag{7}$$

Je nach den relativen Werten der beiden Nennerglieder vermag es zu folgenden Grenzzeitgesetzen zu entarten:

$$\xi' = \frac{\text{prop}\,[Cl_2]^3}{[H^+]^4\,[Cl^-]^3}, \tag{8}$$

$$\xi' = \frac{\text{prop}\,[Cl_2]^2}{[H^+]\,[Cl^-]}, \tag{9}$$

die in bezug auf das „bleichende Chlor" *dritter* bzw. *zweiter* Ordnung sind.

Nun wurde schon gesagt, daß die Reaktion (III) von *Gay-Lussac* in der Richtung links-rechts nur einen geringen Umsatz aufweist und also nicht leicht zu beobachten ist. Nimmt man aber *Jod* an Stelle von Chlor und arbeitet in alkalischer Lösung, so gewinnt man aus den laufenden Gleichgewichten $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$ und $J_2^- + J^- \rightleftarrows J_3^-$ nach (8) und (9) die Grenzzeitgesetze der *Jodatbildung* aus *Trijodion*:

$$\xi' = \frac{\text{prop}\,[OH^-]^4\,[J_3^-]^3}{[J^-]^6}, \tag{10}$$

$$\xi' = \frac{\text{prop}\,[OH^-]\,[J_3^-]^2}{[J^-]^3}. \tag{11}$$

Umgekehrt kann man aus diesen Grenzzeitgesetzen die *Konstante* des Trijodiongleichgewichtes gewinnen[17].

---

[16] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **73**, 269 (1941).
[17] *A. Skrabal* und *J. Gruber*, Mh. Chem. **37**, 191 (1916).

Die Zeitgesetze (10) und (11) sind *nicht* die einer Nebenwirkung, sie gehen vielmehr über das *allgemeine* Zeitgesetz ineinander unter „*Zeitgesetzwechsel*" über. Auf dieses Phänomen als ein *neues* in der chemischen Kinetik habe ich vor vielen Jahren eindringlich verwiesen[18].

Das Phänomen fließt aus der *allgemeinen Theorie der Simultanreaktionen* (H, 151ff.), die meiner Monographie[3] zugrunde liegt. Seither sind auch andere Forscher auf den „Zeitgesetzwechsel" gestoßen[19].

8. Das allgemeine Zeitgesetz (6) der Chloratbildung aus NaClO und HClO erweist sich als eine wahre Zauberformel. Sie zeigt auf der einen Seite die Bedingungen auf, unter welchen die klassische Formel von *F. Foerster* in Erscheinung tritt, auf der anderen leitet sie zu den exotisch anmutenden Formeln (10) und (11) der Jodatbildung aus Trijodion in alkalischer Lösung. Für die Halogenatbildung gilt das Prinzip der Kontinuität[20]. Diese Leistungsfähigkeit weist die Formel (5), auf welcher *E. Abel* seine Theorie aufbaut, *nicht* auf.

9. *E. Abel* bestreitet zwar nicht den Zeitgesetzwechsel, glaubt aber in Ansehung der Halogenatbildung an das Bestehen konkurrierender *Parallelwege* (Nebenwirkungen). Ebensowenig leugne ich die Nebenwirkungen (H, 161). Ob das eine oder das andere zutrifft, vermag nur das Experiment zu entscheiden. Die Erfahrung spricht für den *Zeitgesetzwechsel*, was ich 1911 eingehend dargetan habe. Die beiden Formeln (10) und (11) schließen einander aus, wenn die *eine* Formel gilt, gilt *nicht* die andere. Die endgültige Erklärung des Phänomens brachte aber erst die allgemeine Theorie der Simultanreaktionen, die von *R. Wegscheider* angebahnt und von mir ausgebaut wurde[21].

An der Hand des Zeitgesetzes (6) der *Chloratbildung* und der laufenden Gleichgewichte gelangen wir zu dem *allgemeinen* Zeitgesetze der *Jodatbildung* aus J_3^- in alkalischer Lösung:

$$\xi' = \frac{[OH^-]^4\,[J_3^-]^3}{\text{prop}\,[J^-]^6 + \text{prop}\,[OH^-]^3\,[J^-]^3\,[J_3^-]}, \qquad (12)$$

das allein den Sachverhalt richtig wiedergibt. Wie ersichtlich, entartet es, je nach den relativen Werten der beiden Nennerglieder, zu den Zeitgesetzen (10) und (11).

Bei geringer Alkalität und großem $[J^-]$ geht es in das Grenzzeitgesetz (10) über. Seine Reaktion verläuft *langsam*. Im anderen Falle erfolgt die Entartung zu (11), es ist dies das Zeitgesetz der *raschen* Reaktion der Jodatbildung aus Trijodion. Das stimmt mit dem Experiment.

---

[18] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **32**, 815 (1911); **72**, 200 (1938).
[19] Vgl. etwa *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952).
[20] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **72**, 223 (1939).
[21] Vgl. *A. Skrabal*, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 219 (1949); Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936).

Im Falle der *Parallelwege* müßte es umgekehrt sein. und das stimmt *nicht* mit der Erfahrung.

10. Ich komme nunmehr zur *Herleitung* der allgemeinen Formel (6) aus dem *Chemismus* der Halogenatbildung, den ich im Jahre 1934 dargelegt habe[22]. An ihm beanstandet *E. Abel* die zeitbestimmende Reaktion (X ist ein Halogen der Triade):

$$HX_3O + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,H^+ + 2\,X^- + HXO_2, \qquad (1)$$

die in der Gegenwirkung *fünfter* Ordnung ist.

Vornächst muß ich vorausschicken, daß ich mit *van't Hoff* der Ansicht bin, daß die *letzten* Bausteine der zusammengesetzten Reaktionen, die Teil- oder Urreaktionen, alle *einfach* sind (H, 40). Obige Reaktion (1) ist aber *keine* Urreaktion, sondern eine zusammengesetzte. In Anlehnung an eine Hypothese von *Armstrong* (H, 40 und 159) zerlege ich sie nach:

$$HX_3O + H_2O \gtrless H_3X_3O_2, \qquad (2)$$

$$H_3X_3O_2 \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} HX + H_2X_2O_2, \qquad (3)$$

$$H_2X_2O_2 \gtrless HX + HXO_2, \qquad (4)$$

$$HX \gtrless H^+ + X^-, \qquad (5)$$

somit wird

$$(1) = (2) + (3) + (4) + 2\,(5)$$

und worin (3) allein zeitbestimmend ist.

Aus den Fließgleichgewichten folgt für die Instabilen:

$$[H_3X_3O_2] = \text{prop}\,[H_2O]\,[HX_3O] = \text{prop}\,[HX_3O],$$

$$[H_2X_2O_2] = \text{prop}\,[HX]\,[HXO_2],$$

$$[HX] = \text{prop}\,[H^+]\,[X^-].$$

Das in die zeitbestimmende Reaktion (3) eingesetzt, ergibt für die Geschwindigkeit x' der Reaktion (1):

$$x' = \text{prop}\,[HX_3O] - \text{prop}\,[H^+]^2\,[X^-]^2\,[HXO_2].$$

Diese Gleichung ist von derselben Form wie die der Reaktion (1) als *Direktreaktion*. Die Reaktion (1) ist eine „Pseudodirektreaktion".

Es gilt der folgende *allgemeine Satz*: Wenn ein sehr *vollkommen* und relativ *rasch* zerfallender Stoff reagiert, so läßt sich weder aus dem Zeitgesetze noch im Experimente feststellen, ob dieser Stoff *selbst* oder seine *Zerfallsprodukte* reagieren (H, 44). Diesen Satz hat vor langer Zeit *R. Wegscheider*[23] an der Reaktion des Ammonnitrits und seiner Ionen dargetan.

[22] *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 232 (1934); Mh. Chem. **72**, 200 (1938).
[23] *R. Wegscheider*, Z. physik. Chem. **36**, 543 (1901); Z. Elektrochem. **14**, 33 (1908).

Drei der Instabilen unseres Schemas ($H_3X_3O_2$, $H_2X_2O_2$, HX) zerfallen nach den Teilreaktionen (2), (4) und (5) weitgehend *vollkommen* und relativ *rasch* gegenüber dem Tempo der Reaktion (3), so daß es *nicht* darauf ankommt, ob sie *selbst* oder ihre *Zerfallsprodukte* in Reaktion treten. Die pentamolare Reaktion in (1) ist somit *kein* „Haar in meiner Suppe", wie *Abel* vermeint.

11. Aus der „Zauberformel" (6) in Punkt 6 folgt auch das Zeitgesetz der Halogenatbildung aus HXO nach der Reaktion (II) von *Williamson*. Es lautet:

$$\xi' = \frac{[Cl^-][Cl_2][HClO]^4}{\text{prop}\,[Cl_2]^2 + \text{prop}\,[Cl^-][HClO]^3}$$

und vermag wieder auf zweierlei Weise zu entarten. Nach den Grenzzeitgesetzen ist die Reaktion in bezug auf bleichendes Chlor bald dritter, bald zweiter Ordnung.

Wegen der Überlappung der Zeitgesetze von *Williamson* und *Gay-Lussac*, also wegen des Vorliegens *zweier* Bruttoreaktionen, sind die Grenzzeitgesetze nur schwer und nur angenähert im Experimente zu realisieren. Vielleicht ist die Isolierung der Bruttoreaktion (II) im Falle der *Bromreaktion* möglich.

Da die Bruttoreaktionen (II) und (III) mit den Umsatzvariablen ξ_2 und ξ_3 *nebeneinander* verlaufen, sind die Reaktanten Funktionen von ξ_2 *und* ξ_3. Letztere sind voneinander *nicht* unabhängig, sondern miteinander durch das Halogenhydrolysegleichgewicht verknüpft, es folgt die eine Variable aus der anderen nach einer quadratischen Gleichung. Die hieraus erwachsenden Schwierigkeiten sind *experimenteller* und *rechnerischer* Natur. Erstere erfordern die Ausführung *zweier* Analysen in *demselben Zeitpunkte*, also die Bestimmung von *Simultankonzentrationen* (H, 199), und können im Chlorfalle ebennoch überwunden werden[16]. Letztere bestehen in dem Vorliegen *zweier* simultaner Differentialgleichungen, die in geschlossener Form im allgemeinen nicht integrierbar sind, und sind die größeren. Hieraus folgt erneut die Forderung, im Experimente nach Möglichkeit auf eine *einzige* Bruttoreaktion hinzuarbeiten.

12. Wenn das bleichende Halogen ausschließlich als HXO vorliegt, dann folgt aus der Formel 6 in Punkt 6 das Zeitgesetz:

$$\xi' = \frac{[H^+][X^-][HXO]^3}{\text{prop}\,[H^+]^3[X^-] + \text{prop}\,[HXO]}$$

mit den beiden Entartungen:

$$\xi' = \text{prop}\,\frac{[HXO]^3}{[H^+]},$$

$$\xi = \text{prop}\,[H^+][X^-][HXO]^2.$$

Letztere Entartung entspricht im Jodfalle dem Zeitgesetz von *E. L. C. Forster*[24]:

$$\xi' = \text{prop}\,\frac{[J^-][HJO]^2}{[OH^-]},$$

unter der Voraussetzung, daß die Hypojodite selbst in ungefähr 0,1 n alkalischer Lösung vollständig hydrolysiert sind, was die „*Jodkaliumprobe*" einigermaßen wahrscheinlich macht[18].

Erstere Entartung ist näherungsweise vielleicht in den Messungen von *A. Schwicker*[25] an der Jodreaktion erfüllt.

13. Unerläßliche *Voraussetzung* für die rechnerische Behandlung eines Simultansystems ist die Kenntnis der *Bruttoreaktionen*, d. h. der zwischen den *Stabilen* stattfindenden Umwandlungen. Mitunter sind letztere bekannt und über jeden Zweifel erhaben. Ist dies nicht der Fall, so bleibt nichts anderes übrig, als von Zeit zu Zeit eine auf 100% aufgehende *Totalanalyse* des reagierenden Systems durchzuführen. Im Falle der Chloratbildung ist dies möglich. Wir können in dem aus NaClO und HClO bereiteten System

$$ClO^-,\ HClO,\ Cl^-,\ Cl_2,\ ClO_3^-$$

sehr genau nebeneinander bestimmen und feststellen, daß *vornächst*

$$[Cl_2] = 0 \quad \text{und} \quad [HClO] = \text{konst.}$$

ist, die anderen Reaktanten aber veränderlich sind, daß also das System nach der *einzigen* Bruttoreaktion *anläuft*:

$$3\,ClO^- = 2\,Cl^- + ClO_3^-.$$

Erst nach der *Abreaktion* des ClO^- im darauffolgenden Akte bildet sich Cl_2 im merklichen Ausmaße.

Während des *ersten* Reaktionsaktes folgt das *Instabile* H^+ nach der relativ raschen Reaktion $HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$ aus dem konstanten HClO und dem veränderlichen ClO^- zu

$$[H^+] = \frac{\delta[HClO]}{[ClO^-]}, \tag{1}$$

wo δ die Dissoziationskonstante der Unterchlorigsäure ist. Die Molekelarten HClO und ClO^- sind die einzigen *stabilen* Erscheinungsformen der Unterchlorigsäure.

Der Wert von δ für 25° ist *rund*:

$$\delta = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Er ließ sich nach *sechs* ganz verschiedenen Methoden feststellen und ist

---

[24] *E. L. C. Forster*, J. Physic. Chem. **7**, 640 (1903).

[25] *A. Schwicker*, Z. physik. Chem. **16**, 303 (1895). Vgl. hierzu *A. A. Noyes*, Lenda **18**, 118 (1903).

der Größenordnung nach *vollkommen gesichert*, denn die Gl. (1) ließ sich über *fünf* Zehnerpotenzen der Azidität experimentell verifizieren[26].

14. Ganz anders steht es um die beiden *anderen* Unterhalogenigsäuren. Wir haben, etwa im *Jodfall*, *keine* analytische Methode, um Jodat, Jod, Jodion, Hypojodition und Unterjodigsäure nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Aus *Analogiegründen* nahm man auch hier die Beziehung:

$$[H^+] = \frac{\delta[HJO]}{[JO^-]} \qquad (2)$$

an, und aus den gleichen Gründen schloß man auf die *Bruttoreaktionen*.

Was die *Unterjodigsäure* betrifft, so hat *E. Abel* durch viele Jahre an den Wert $\delta = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$ von *A. Fürth*[27] festgehalten. Die Neuberechnung und Wiederholung seiner Versuche hat den viel kleineren Wert $\delta = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$ ergeben[28]. In Ansehung des Zeitgesetzes von *E. L. C. Forster*, das in stark *alkalischer* Lösung beobachtet wurde, habe ich auf ein noch *viel kleineres* δ schon *seinerzeit* geschlossen, und aus dem gleichen Grunde schließt *heute E. Abel* ebenfalls auf ein $\delta \sim 10^{-14}$.

Dieser Wert ist — zum Unterschied von dem des Chlors — keineswegs *gesichert*, die experimentelle Überprüfung der Beziehung (2) steht noch aus. Vielleicht ist folgende Überlegung zulässig.

Von der Unterchlorigsäure ist das Anhydrid Cl_2O sehr wohl *bekannt*. Es ist zugleich das Anhydrid der dimeren Säure $H_2Cl_2O_2$, die als *Instabiles* sowohl in meinem Schema als auch in dem von *Abel* eine Rolle spielt, im letzteren in Form des Ions $Cl_2O_2^{2-}$. Vom Cl_2O steht fest, daß es weitgehend *hydratisiert* ist[26], so daß HClO und sein Ion ClO^- die *einzigen stabilen Formen* der Unterchlorigsäure sind, die sich nach (1) regeln.

Bei *Jod* kann es *anders* sein. Von der *Jodsäure* HJO_3 kennt man das Anhydrid J_2O_5, die polymeren $H_2J_2O_6$ und $H_3J_3O_9$, ihre Salze und Ionen als *Stabile*. Sie entsprechen den Erscheinungsformen HJO, $H_2J_2O_2$ und J_2O der *Unterjodigsäure*.

Stellt man nun die *ad hoc-Hypothese* auf, daß von letzteren das Anhydrid J_2O *allein* ein *Stabiles* ist, so würde aus ihr folgen:

1. Die Unterjodigsäure ist eine *überaus schwache Säure*, weil sie zum Großteil als *Anhydrid* vorliegt.

2. Sie gibt nach (2) *keine* Konstante δ, auch keine „apparente", da aus *einem* Mol J_2O *zwei* Mole HJO entstehen, zum Unterschied von der Kohlensäure H_2CO_3, wo aus *einem* Mol CO_2 *ein* Mol H_2CO_3 hervorgeht.

3. Bei der großen Hydratisierungsgeschwindigkeit von J_2O gibt es auch in stark alkalischer Lösung die „*Jodkaliumprobe*".

---

[26] *A. Skrabal* und *A. Berger*, Mh. Chem. **70**, 168 (1937). Hier alle Literatur.
[27] *A. Fürth*, Z. Elektrochem. **28**, 57 (1922).
[28] *A. Skrabal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1570 (1942).

4. Für das Instabile HJO als Funktion des Stabilen J_2O folgt:

$$[HJO]^2 = \text{prop}\,[J_2O]$$

und demgemäß für das *Forster*sche Zeitgesetz die Form:

$$\xi' = \text{prop}\,\frac{[J^-]\,[J_2O]}{[OH^-]}.$$

Alle *vier* Folgerungen stehen im Einklang mit der Erfahrung im Experimente. Unsere Hypothese läßt sich aber *nicht beweisen*, da wir *derzeit keine* analytische Methode besitzen, um HJO, JO^- und J_2O nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

15. Nach *E. Abel* soll das *ganze* Problem der Halogenatbildung, die er *allein* auf die *Foerster*sche Formel zurückführt, *gelöst* sein. Einmal wurde diese beim Brom und Jod *niemals* gefunden, und ferner vermag sie *nicht* die *feststehende* Beschleunigung der Chloratbildung durch Cl^- in den Lösungen von NaClO und HClO zu erklären. Kein einziges allgemeines Zeitgesetz der Halogenatbildung ist *frei* von dem betreffenden Halogenid.

E. Abel baut seinen Mechanismus auf dem „electron transfer" auf, auf den sich grundsätzlich *alle* Redoxvorgänge zurückführen lassen. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß man in der *Zergliederung* der Bruttoreaktionen nur so weit zu gehen braucht, als *notwendig* und *zureichend* ist, um die experimentellen Tatsachen und Zeitgesetze zu *deuten*. Was darüber *hinausgeht*, ist unbewiesene oder unbeweisbare *Hypothese*.

Als ich 1907 als instabile Erscheinungsform der Unterjodigsäure das *Kation* J^+ annahm, war für mich der folgende *Tatbestand* maßgebend. Wenn in Lösung Jod und Alkali zusammengebracht werden, so stellt sich in unmeßbar rascher Reaktion, jedenfalls aber in *sehr rascher* Reaktion, das Jodhydrolysegleichgewicht ein, und von da ab bildet sich *Jodat* in *relativ langsamer*, meßbarer Reaktion. Analysiert man aber das aus Jod und Alkali erzeugte System *sofort* nach seiner Bereitung, so findet man stets, daß das bleichende Jod *sehr merklich* zurückgegangen ist. Man kann daher sagen, daß die Bildung der Hypojoditstufe die Bildung von Jodat *induziert*. Chemische Induktion und chemische Katalyse sind immer nur klassifikatorische Akte und *keine* Erklärung des Phänomens. Eine *Erklärung* liegt vor, wenn man annimmt, daß die Bildung der Hypojoditstufe über eine sehr *reaktionsfähige* Form der Unterjodigsäure erfolgt, die einerseits zu den *stabilen* Formen der Unterjodigsäure, anderseits zu *Jodat* zu reagieren vermag. Als eine derartige reaktionsfähige Form der Unterjodigsäure „tippte" ich auf das Kation J^+, und die viel späteren interessanten Beobachtungen von *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*[29] zeigen, daß dieser „Tip" kein schlechter Tip gewesen ist.

[29] *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*, Nature **164**, 446 (1949).

16. Von allen Chemismen ist der der *Redoxvorgänge* erfahrungsgemäß am verwickeltesten. Diese Vorgänge sind dadurch gekennzeichnet, daß das Reduzens vom Oxydans oxydiert und das Oxydans vom Reduzens reduziert wird. Es liegen somit stets *zwei* Vorgänge vor, die miteinander verknüpft sind und ineinandergreifen wie die Räder eines Zahnradgetriebes. Von diesem Gedankengang ausgehend, hoffte ich zu *einfacheren* Systemen zu gelangen, indem ich von *einem* Stoff ausging, der Reduzens und Oxydans *zugleich* ist. Es sind das die „*Disproportionierungen*" oder der spontane Zerfall einer mittleren Oxydationsstufe in zwei äußere. Als eine solche Disproportionierung wählte ich den Zerfall des bleichenden Hylogens in Halogenid und Halogenat.

Möglicherweise ist *E. Abel* von einem ähnlichen Gedanken ausgegangen, als er die Disproportionierung der *Salpetrigsäure* zum Gegenstand seiner Untersuchungen machte. Wenn dies der Fall sein sollte, so hat er die *glücklichere Hand* gehabt, denn die Kinetik der *Salpetrigsäure* ist in ihrer Erfoschung zweifellos weiter gediehen als die Disproportionierung des bleichenden Halogens, die von einer befriedigenden Problemlösung noch entfernt ist und manche Fragen offen läßt, wie ich im vorstehenden zeigen konnte.

17. Die *wesentlichen* Ergebnisse der vorstehenden Darlegungen lassen sich — wie ich meine — am besten folgendermaßen *kurz* zusammenfassen.

Im Jahre 1835 hat *A. J. Balard* gefunden, daß die Bildung von *Chlorat* aus *Hypochlorit* nach der Bruttogleichung:

$$3\,ClO^- = 2\,Cl^- + ClO_3^-$$

nur dann mit *merklicher* Geschwindigkeit statthat, wenn gleichzeitig auch *freie* Unterchlorigsäure HClO zugegen ist. Im Jahre 1899 haben dann *F. Foerster* und seine Schule gezeigt, daß die Geschwindigkeit ξ' der Chloratbildung nach der *Balard*schen Reaktion dem *Zeitgesetze*

$$\xi' = k\,[HClO]^2\,[ClO^-] \qquad (1)$$

mit HClO als *Katalysator* unterliegt.

In allerletzter Zeit hat *E. Abel* einen Chemismus (Mechanismus) aufgestellt, nach welchem *alle* Halogenatbildung auf das Zeitgesetz von *Foerster* hinausläuft, und zur gleichen Auffassung sind *H. A. Liebhafsky* und *B. Makower* bereits 1933 gelangt.

Demgegenüber ist zu bemerken, daß sich schon *F. Foerster vergeblich* bemüht hat, das Zeitgesetz (1) bei der analogen Brom- und Jodreaktion wiederzufinden, und das gleiche gilt von den Versuchen von *Liebhafsky* und *Makower*. Darüber hinaus ist festzustellen, daß die *Foerster*sche Konstante k in (1) in reinen Lösungen von NaClO und HClO *nicht* konstant ist, sondern zunächst *ansteigt*, daß die *Balard*sche Reaktion eine

autokatalytische ist und durch Cl^- *beschleunigt* wird. Nur bei entsprechender *Chloridkonzentration* ist k wirklich *konstant*.

Ich habe daher 1938 nach einem Chemismus gesucht, der diesem Tatsachenbestand Rechnung trägt. Er führt zu dem *allgemeinen* Zeitgesetz der *Balard*schen Reaktion:

$$\xi' = \frac{[Cl^-][HClO]^3[ClO^-]}{\text{prop}\,[Cl^-][HClO] + \text{prop}\,[ClO^-]^3}. \qquad (2)$$

In Lösungen, in welchen das *erste* Nennerglied gegenüber dem zweiten gehörig groß ist, also in entsprechend *chloridreichen* Lösungen, *entartet* dieses allgemeine Zeitgesetz (2) zur Gl. (1) von *F. Foerster*.

Das allgemeine Zeitgesetz (2) gibt auch Antwort auf die Frage, *warum* das *Foerster*sche Zeitgesetz im Brom- und Jodfalle *nicht* oder nur schwer zu finden ist. Bei letzteren Halogenreaktionen ist das sich rasch einstellende Halogenhydrolysegleichgewicht allzusehr nach der Seite des *freien Halogens* verlagert. Wenn diese Verlagerung eine vollkommene ist, so liegt — im Chlorfalle — als *neue* Bruttoreaktion ausschließlich

$$3\,Cl_2 + 3\,H_2O = 6\,H^+ + 5\,Cl^- + ClO_3^-$$

vor, und aus dem Zeitgesetz (2) wird:

$$\xi' = \frac{[Cl_2]^3}{\text{prop}\,[H^+]^4[Cl^-]^3 + \text{prop}\,[H^+][Cl^-][Cl_2]}. \qquad (3)$$

Diese neue Bruttoreaktion ist im Chlorfalle schwer zu beobachten, weil der Umsatz in der Richtung der *Chloratbildung* allzu *gering* ist.

Dagegen ist die *Jodatbildung* aus Trijodion in *alkalischer* Lösung nach

$$3\,J_3^- + 6\,OH^- = 3\,H_2O + 8\,J^- + JO_3^-$$

im Experimente *leicht* zu realisieren. Für diese Reaktion folgt nach (3) das allgemeine Zeitgesetz:

$$\xi' = \frac{[OH^-]^4[J_3^-]^3}{\text{prop}\,[J^-]^6 + \text{prop}\,[OH^-]^3[J^-]^3[J_3^-]}. \qquad (4)$$

Diese Zeitgleichung und ihre Entartungen sind, wie ich 1911 zeigen konnte, experimentell ausgezeichnet verifiziert.

Nicht das Zeitgesetz (1) von *F. Foerster*, sondern *allein* das Zeitgesetz (2) wird *allen* Erfahrungen gerecht.

Zur spezifischen Basenwirkung bei der Epimerisation der Zucker.

(Über Zuckerendiole.)

Von

F. Petuely und U. Künßberg.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Es wird gezeigt, daß die theoretischen Erörterungen *A. Kusins* über die spezifische Wirkung von Alkalien auf Monosaccharide auf unrichtigen Grundlagen basieren und nicht den neuen Anschauungen entsprechen. Die teilweise Wiederholung seiner Versuche ergibt, daß die vermeintlichen Enole *Kusins* in Wirklichkeit echte Reduktone vorstellen.

Wenn man auf Zucker wäßrige Alkalilösungen verschiedener Konzentrationen bei Zimmer- und auch bei höheren Temperaturen einwirken läßt, so findet unter anderem eine Umwandlung der Zucker in ihre sogenannten Epimeren statt.

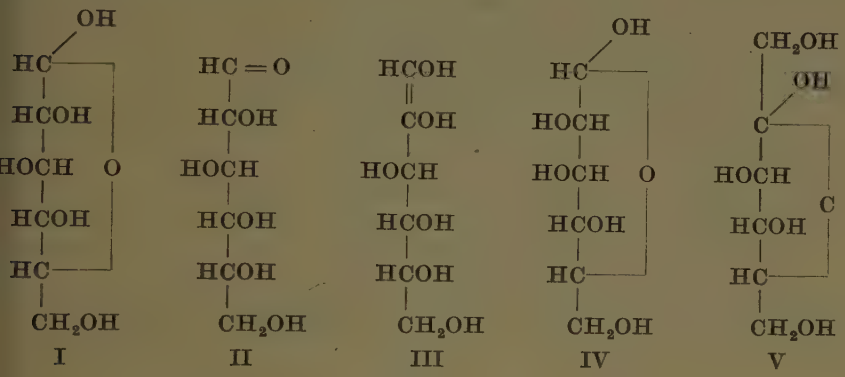
Man stellt sich diese Umwandlung so vor, daß aus den in Halbacetalform (I) vorliegenden Zuckern erst die Carbonylform (II) entsteht und diese dann durch Enolisierung in das tautomere Endiol übergeht (III). Dieses Endiol ist aber nicht nur mit dem ursprünglichen Zucker (I), sondern auch mit den sogenannten epimeren Formen über die offenkettige Form im Gleichgewicht (IV und V).

Die Einstellung des Gleichgewichtes hängt von der Art der Base bzw. ihrer Stärke ab. Bemerkenswert ist, daß es sich verhältnismäßig langsam einstellt, obwohl die Öffnung des Acetalringes, wie auch die Enolisierung relativ rasch verlaufende Reaktionen sein sollen. Dieser Widerspruch soll in einer späteren Arbeit untersucht werden.

Die genannte Enolisierung ist nach der herrschenden Ansicht eine durch OH-Ionen katalysierte Reaktion, wobei das zugehörige Kation keine Rolle spielt. *Lobry de Bruyn* und *van Eckenstein*[1] zeigten bereits,

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 203 (1895); **16**, 256 (1897).

daß sich das Gleichgewicht zwischen Glukose und ihren Epimeren unabhängig von der Natur der Base einstellt. Weiters soll auch die Bildung anderer Produkte aus Zucker unabhängig von der Natur der Base sein (*Nef*[2], *Wolfrom* und *Lewis*[3]).



Nun findet sich aber in den Lehrbüchern der Zuckerchemie, wie z. B. bei *Pigman* und *Goepp*[4] die Angabe, daß verschiedene Alkalien auf Monosaccharide verschiedene Wirkung hätten. Als Beispiel werden Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd aufgezeigt und eine Arbeit von *A. Kusin*[5] als Beleg angeführt, die den zitierten Unterschied aufzeigen soll.

Kusin nimmt einen Unterschied zwischen den genannten Basen nur bei Temperaturen zwischen 25° und 30° C an. Bei 60° C soll keine differente Wirkung auftreten. Als Beweis für eine verschiedene Wirkung führt der Autor den vermeintlichen Nachweis bzw. die Bestimmung von Zuckerendiolen an. Seine Erklärung der verschiedenen Einflüsse von $Ca(OH)_2$ und NaOH seien hier der Verständlichkeit halber kurz angeführt: Die gebildeten Enole sollen verschiedene Strukturen aufweisen, wobei die mit $Ca(OH)_2$ gebildete Gruppierung die beständigere sei. In Analogie zu den cyclischen Reduktonen (Ascorbinsäure) glaubt *Kusin* für das Enol einen noch intakten Pyranosering annehmen zu müssen (VI). Das zuerst entstehende Saccharat wäre nämlich weniger dissoziiert, wodurch eine Wiederabspaltung von $Ca(OH)_2$ wahrscheinlich sei. Hierbei würde das Enol VI entstehen, das beständig genug sei, um beim Ansäuern nachweisbar zu sein. Bei der Wiederanlagerung von Wasser würde das äußerste C-Atom als das positiv geladene (warum?) vorliegend Hydroxyl an sich ziehen, was die Bildung von Glukose oder Mannose zur Folge habe. Da eine Ringsprengung nicht erfolge, würde keine Fruktose entstehen.

Bei der Einwirkung von NaOH hingegen könne man eine Ringhydrolyse und die Bildung eines vollständig dissoziierten Saccharates annehmen.

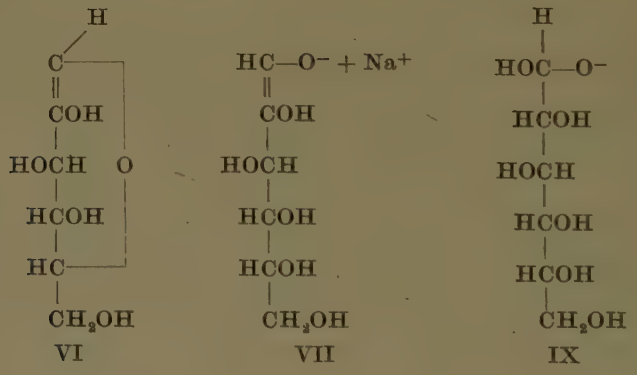
[2] Amer. Chem. **357**, 214 (1907); **403**, 204 (1914).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **50**, 837 (1928).
[4] Chemistry of Carbohydrates, New York (1948).
[5] Enolisierung von Zuckern unter der Einwirkung verschiedener Basen. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1041 (1936).

Das Ergebnis sei ein acyclisches Enol in Form eines negativ geladenen Ions (VII). Diese Form sei beim Ansäuern unbeständig und würde sofort die cyclische Zuckerform geben, worauf das Verschwinden von reduzierenden Eigenschaften und der $FeCl_3$-Reaktion zurückzuführen sein soll. Da das äußerste C-Atom negativ geladen sei, würde nunmehr bei der Wiederanlagerung von Wasser der Wasserstoff an das C_1-Atom gehen und das OH an C_2, wodurch Fruktose entstünde. Auch für die Einwirkung von $Ca(OH)_2$ auf Fruktose gibt der Verfasser die gleiche Erklärung wie bei der Glukose, nämlich die Umwandlung über ein cyclisches Enol.

Die Versuche, die *Kusin* als Beweis für seine theoretischen Erörterungen anführt, sind folgende:

1. Beeinflussung von Formaldehyd Dismutationen durch Zucker.
2. Auftreten reduzierender Gruppen.
3. Bestimmung der Epimerisation.

Bevor wir die Versuche diskutieren, die *Kusin* als Beweis für seine Hypothese anführt, wollen wir rein theoretisch seine Ansichten beleuchten.



Nach den Angaben *Kusins* soll also eine Enolisierung des Glukosemoleküls stattfinden, ohne daß der Pyranosering gesprengt wird, d. h. daß eigentlich nicht eine Enolisierung, sondern eine Wasserabspaltung stattfindet. Der Zucker besitzt die Summenformel $C_6H_{12}O_6$ (I), das angebliche Enol $C_6H_{10}O_5$ (VI). Die Richtigkeit der *Kusin*schen Hypothese vorausgesetzt, würde es sich somit nicht um eine Enolisierung, sondern um eine Dehydratation handeln. Das entstandene Produkt, der innere Äther des Enols der Glukose, würde also ein Oxyglucal darstellen. Es bestehen bisher in der Literatur keine Anhaltspunkte, daß ein solcher Vorgang oder auch nur ein ähnlicher möglich ist. Jedenfalls sind Wasserabspaltungen an ähnlichen Verbindungen unter der Einwirkung von $Ca(OH)_2$ nicht beschrieben. Das vermeintliche Enol ist nach Ansicht von *Kusin* im sauren Milieu relativ beständig und geht langsam in den entsprechenden Zucker über. Dazu ist zu bemerken, daß bisher Oxyglycale

niemals in die Zucker übergeführt werden konnten, obwohl dies öfters versucht wurde, so daß dieser spontane Übergang undenkbar erscheint[6]. Außerdem schreibt der Autor dem „Enol", also dem Oxyglucal, sogar im sauren Milieu „reduzierende Eigenschaften" gegenüber *Tillmans'* Reagens zu. Dazu ist zu bemerken, daß diese Verbindung, in der eine OH-Gruppe des Endiols veräthert ist, nicht einmal in alkalischem, geschweige denn in saurem Milieu *Tillmans'* Reagens reduzieren kann (*Petuely* und *Künßberg*[7]). Auf weitere theoretische Erörterungen zu dieser Hypothese wollen wir nicht eingehen und nur noch erwähnen, daß der Verfasser angibt, 0,5 n $Ca(OH)_2$ verwendet zu haben. Dies ist aber unmöglich, da $Ca(OH)_2$ nur bis zu etwa 0,02 n in Wasser löslich ist.

Auch die Einwirkung von Natronlauge stellt sich *Kusin* unter Wasserabspaltung vor, wobei er eine Zwischenform annimmt (IX), die das Ion eines Hydrats der Carbomylform des Zuckers darstellt. Aus dieser hypothetischen Form IX soll unter dem Einfluß von Na^+-Ionen Wasser abgespalten werden.

Mit dieser Hypothese gibt *Kusin* eine theoretische Erklärung der Enolisierung, die im Gegensatz zu allen herrschenden Ansichten nicht eine Tautomerie mit der Carbonylform des Zuckers vorsieht, sondern eine Hydratisierung und eine Dehydratisierung. Seine Deutung entspricht der alten Mutarotationstheorie über die Hydratform der Zucker. Er vertritt damit eine Richtung, die längst widerlegt ist.

Nach *Kusin* würde die Umwandlung des Enols in Zucker wiederum über eine Wasseranlagerung erfolgen (VI → I und IV bzw. VII → V). Eine solche Wasseranlagerung darf unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als unmöglich betrachtet werden. Wasseranlagerungen an Doppelbindungen sind bekanntlich nur sehr schwer realisierbar.

Wir sehen, daß die theoretischen Erörterungen *Kusins* keineswegs überzeugen können und wollen nun versuchen, seine Versuche zu deuten.

In der Gruppe I seiner Versuche beschreibt *Kusin* die „katalytische Wirkung" der Glukose bei der Dismutation von Formaldehyd. Der Vorgang ist viel zu schwierig zu übersehen, als daß daraus irgendwelche Schlüsse über die Natur der Enole bzw. Endiole der Glukose gezogen werden könnten.

Die Gruppe II soll das Auftreten reduzierender Gruppen unter der Einwirkung verschiedener Basen zeigen. Die reduzierenden Gruppen wurden mit Jod bzw. Dichlorphenolindophenol nach der Neutralisation bzw. Ansäuerung mit Salzsäure nachgewiesen. Ohne auf die Versuchsbedingungen näher eingehen zu wollen, sei hier nochmals aufgezeigt, daß es 0,5 n $Ca(OH)_2$-Lösungen nicht gibt, da $Ca(OH)_2$ eine zu geringe Löslich-

[6] *M. Bergmann* und *L. Zervas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1434 (1931).
[7] Mh. Chem. **83**, 80 (1952).

keit besitzt. Der Vergleich zwischen verschiedenen Basen, wie z. B. NaOH und $Ca(OH)_2$, in den Konzentrationen, wie *Kusin* sie verwendet, ist nicht zulässig, da die Lösungen ganz verschiedene OH^--Konzentrationen aufwiesen, was erfahrungsgemäß einen wesentlichen Unterschied in der Wirkung bedingt. Die Titration mit Jod, die *Kusin* angeführt hat, ist viel zu wenig spezifisch, als daß man daraus schließen dürfte, daß Endiole vorlagen. Spezifisch wäre nur eine Reaktion mit *Tillmans'* Reagens im alkalischen Milieu gewesen, sie ist jedoch nicht geeignet, Endiole im sauren Medium zu erfassen (*Petuely* und *Künßberg*[7]). Daher hat der Autor bei Verbrauch von *Tillmans'* Reagens im sauren Medium echte Reduktone, d. h. bereits Disproportionierungsprodukte der Zucker, nicht aber Enole, bzw. Zuckerendiole erfaßt. *Kusin* hat seine Experimente a priori falsch ausgelegt. Sie dürfen daher nicht nur auf Grund der bereits erörterten unrichtigen Prämissen, sondern auch aus theoretischen Gründen nicht zur Stützung der vom Autor entwickelten Theorie Verwendung finden.

Um die etwas merkwürdigen Versuchsergebnisse der diskutierten Arbeit zu erklären, stellten wir folgende Experimente an:

1. Wir untersuchten Glukose und Fruktose unter Einwirkung von NaOH und $Ca(OH)_2$ ohne Schutzgas nach der Methode von *Kusin*.

Es wurde Glukose bzw. Fruktose in 0,25 m Lösung mit 0,25 n NaOH bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange behandelt, dann mit Essigsäure neutralisiert und durch einen geringen Überschuß von Eisessig auf ein pH von etwa 4,5 gebracht. Diese Lösungen wurden mit *Tillmans* Reagens bis zum Bestehenbleiben der Rotfärbung titriert. Wir erhielten hiebei ähnliche Ergebnisse wie *Kusin*, indem nur wenig oder gar keine im sauren Milieu reduzierende Körper erfaßbar waren. Erst bei Einwirkungsdauer von mehreren Stunden konnten wir geringe Reduktonmengen polarographisch nachweisen (*Petuely* und *Künßberg*[7]).

Bei Verwendung von gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung zeigte es sich, daß die Reduktonbildung etwas rascher auftrat und wir ebenfalls den *Kusin*schen Angaben entsprechende Werte mit *Tillmans'* Reagens erhielten. Auf die Wiedergabe wollen wir daher verzichten.

Wenn wir eine solche Lösung, die mit NaOH gewonnen worden war, nach dem Ansäuern stehen ließen, so zeigte sich eine rasche Abnahme der Reduktionskraft (Tabelle 1). Aber auch die etwas höheren Werte bei Behandlung mit $Ca(OH)_2$ sanken unter diesen Umständen rasch ab (Tabelle 2). Wir haben für unsere Zwecke 18 Stdn. mit Laugen behandelte Lösungen verwendet, da bei diesen genügend reduzierende Substanz gebildet worden war, um ihre Abnahme verfolgen zu können. Die Menge des gebildeten Reduktons wurde in Prozenten der Ausgangssubstanz berechnet. Gleichlautende Ergebnisse erhielten wir bei der Behandlung der Fruktose mit NaOH und $Ca(OH)_2$. Wir verzichten daher auf ihre Wiedergabe.

Aus den Werten der Tabelle 1 sieht man, daß die Reduktionskraft gegen *Tillmans'* Reagens langsam abnimmt. Diese Abnahme ist durch die Oxydation der gebildeten Reduktone unter Einwirkung des Luftsauerstoffs zu erklären.

),25 n NaOH und 0,25 m Glukose-ösung in einem offenen Kolben bei 30° C gehalten. Nach 18 Stdn. wird lie Lösung abgekühlt, mit einem Über-chuß von Essigsäure versetzt nd mit gestellter *Tillmans*' Rea-enslösung bis zum Bestehenbleiben iner Rotfärbung titriert. Reduktion-nengen werden in Prozenten der Glukose, bezogen auf molare Aus-beute, angegeben.

Tabelle 1.

Titration nach dem Ansäuern	Ausbeute an Redukton in % der Glukose
Sofort	0,9
10 Min	0,77
20 „	0,7
30 „	0,65
50 „	0,6
60 „	0,55
120 „	0,50
6 Stdn	0,4

Gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung und),25 m Glukoselösung in einem ffenen Kolben 18 Stdn. bei 30° C ehalten. Versuchsanordnung wie in Tabelle 1.

Tabelle 2.

Titration nach dem Ansäuern	Ausbeute an Redukton bezogen auf Glukose
Sofort	2,4
10 Min	1,8
20 „	1,6
30 „	1,5
50 „	1,45
60 „	1,4
120 „	1,0
6 Stdn	0,5

Aus den nebenstehenden Werten ieht man, daß die Reduktionskraft egen *Tillmans*' Reagens langsam bnimmt. Sie ist jedoch zu Beginn öher als bei dem NaOH-Versuch. *Kusin* hat für NaOH überhaupt ie Bildung von vermeintlichen Enolen" negiert.

2. Wir untersuchten Glukose und Fruktose unter Einwirkung von NaOH und $Ca(OH)_2$, wobei Stickstoff als Schutzgas Verwendung fand.

Es wurde wiederum Glukose bzw. Fruktose in 0,25 m Lösung bei ver-chiedenen Temperaturen verschieden lang behandelt. Die Alkalikonzentra-onen waren die gleichen wie beim Versuch 1. Alle Lösungen wurden vor em Versuch ausgekocht und mit Glühlampenstickstoff, der noch über yrophorem Kupfer[8] von den letzten Sauerstoffspuren befreit wurde, ge-ttigt und dann durch eine 1 cm hohe Schicht von Paraffinum liquidum on der Luft abgeschlossen. Dieser Verschluß schafft zwar keinen voll-ommenen Schutz vor dem Luftsauerstoff, gestattet aber doch relativ sauer-offfrei zu arbeiten.

Die Ergebnisse waren überraschend. Es zeigte sich nämlich, daß Natron-uge und Calciumhydroxyd zwar anfangs verschiedene Mengen Redukton efern, nach 72 Stdn. jedoch annähernd gleiche Werte geben. Beim längeren ehen sinken diese wieder ab. Unerwartet war auch, daß die Fruktose fast eiche Mengen an Reduktonen lieferte wie die Glukose (Tabellen 3, 4 und 5). ir haben davon abgesehen, in den Tabellen die Werte bei kurzen Zeiten fzuzeigen, um nicht unnötige Längen zu schaffen.

[8] *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

Tabelle 3.

Titration nach Stehen bei 30° im Alkali	Ausbeute an Redukton %
24 Stdn.	2,1
48 „	4,2
72 „	5,7
90 „	6,2
200 „	6,8
240 „	5,6

Versuchsanordnung wie bei Tabelle 1 (NaOH), nur daß, wie beschrieben, die Lösungen sauerstofffrei gemacht wurden und mit Paraffinum liquidum überschichtet wurden. Titriert wurde wieder mit gestellten *Tillmans*' Reagenslösungen nach dem Neutralisieren bzw. Ansäuern mit Essigsäure. Ausbeuten an Redukton in Prozent, bezogen auf den eingesetzten Zukker. Die Titrationen erfolgten knapp nach dem Ansäuern.

Tabelle 4.

Versuchsanordnung wie bei Tabelle 3, aber an Stelle von NaOH gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung.

Titration nach Stehen bei 30° im Alkali	Ausbeute an Redukton %
24 Stdn.	6,2
48 „	7,1
72 „	7,8
90 „	6,4
200 „	4,9
240 „	4,7
504 „	3,6

Tabelle 5.

Versuchsanordnung wie bei Tabelle 3, aber an Stelle von Glukose 0,25 m Fruktoselösung mit 0,25 n NaOH.

Titration nach Stehen bei 30° im Alkali	Ausbeute an Redukton %
24 Stdn.	2,9
48 „	4,9
72 „	5,8
90 „	6,9
200 „	7,8
240 „	8,5
504 „	7,0

Wenn man eine der oben angeführten Lösungen von NaOH oder $Ca(OH)_2$ mit Glukose oder Fruktose ansäuert und unter Paraffinum liquidum stehen läßt, so nimmt die Reduktionskraft gegenüber *Tillmans*' Reagens wesentlich langsamer ab als bei Versuch Tabelle 1 (Tabelle 6). Der Grund ist darin zu suchen, daß der Luftsauerstoff nur langsam in die Lösung eindringen und die vorhandenen Reduktone oxydieren kann. Beim Ansäuern bringt man relativ viel Sauerstoff in die Lösung, wodurch die Abnahme zu Beginn des Versuches zu erklären ist. Wenn dieser Sauerstoff verbraucht ist, sinkt die Oxydationsgeschwindigkeit ab. Die Tabelle 7 zeigt, daß sich unter diesen Versuchsbedingungen NaOH und $Ca(OH)_2$ gleich verhalten.

Die Versuche zeigen also klar, daß die vermeintlichen Zuckerenole von *Kusin*, die sich nach dem Ansäuern langsam wieder in die Ausgangszucker bzw. die epimeren Zucker umwandeln sollen, gar keine *Enole* (richtiger Endiole) sind. *Kusin* erfaßte vielmehr Reduktone, die unter seinen Versuchsbedingungen einer Autoxydation unterlagen und so eine „Rückumlagerung" vortäuschten. Diese Reduktone konnten bei allen unseren Ansätzen auch durch die polarographisch-anodische Oxydationsstufe im schwach sauren Milieu erfaßt werden (*Petuely* und *Künßberg*, l. c.).

Somit erscheint die Hypothese *Kusins* über die spezifische Wirkung von Alkalien auf Monosaccharide nicht nur theoretisch, sondern auch

Versuchsanordnung wie bei Tabelle 1, nur daß die Lösungen vor dem Versuch wie bei den Versuchen in Tabelle 3 sauerstofffrei gemacht wurden und dann mit Paraffinum liquidum geschützt wurden. Die Dauer der Alkalieinwirkung (0,25 n NaOH auf 0,25 m Glukose) war 8 Stdn. Darauf wurde die Lösung auf Zimmertemp. abgekühlt, angesäuert und die Proben wie bei Tabelle 1 nach bestimmten Zeiten entnommen.

Tabelle 6.

Titration nach dem Ansäuern	Ausbeute an Redukton in % der Glukose
5 Min.	4,1
20 „	4,0
30 „	3,95
70 „	3,0
90 „	3,8
120 „	3,8
25 Stdn.	2,9
50 „	2,0
70 „	1,95
93 „	1,6

Versuchsanordnung gleich wie bei Tabelle 6. An Stelle von NaOH gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung mit 0,25 m Glukose.

Tabelle 7.

Titration nach dem Ansäuern	Ausbeute an Redukton in % der Glukose
Sofort	4,5
10 Min.	4,1
20 „	3,95
60 „	3,6
80 „	3,4
120 „	3,4
25 Stdn.	2,7
50 „	1,35
93 „	0,38

durch die Belegexperimente selbst widerlegt. Seine Versuche zum Nachweis der Bildung verschiedener Mengen der Epimerisationsprodukte können unter den erwähnten Voraussetzungen nicht als beweisend angesehen werden, da erstens nicht gleiche Alkalikonzentrationen zur Anwendung kamen, zweitens die Isolierung der Fruktose nur als Ca-Salz erfolgte, was keineswegs quantitativ möglich ist. Dennoch möchten wir aber eine verschiedene Wirkung von NaOH und $Ca(OH)_2$ nicht ganz negieren und verweisen auf die neueren Arbeiten von *Sowden* und *Schaffer*[9] und *Topper* und *Stetten*[10].

[9] J. Amer. Chem. Soc. **74**, 499, 505 (1952).
[10] J. Biol. Chem. **189**, 191 (1951).

Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole II.

(Über ein anormales Produkt einer *Grignard*-Reaktion.)

Von

F. Wessely und **J. Kotlan.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Bei der Einwirkung von CH_3MgX, CH_3Li, C_6H_5MgBr und C_6H_5Li auf das Diacetat des 4-Methyl-2-oxy-o-chinols I entstehen in der Hauptmenge disubstituierte Brenzkatechine vom Typus II. Ihre Bildung erklärt sich durch eine 1,4-Addition der metallorganischen Verbindung an das konjugierte System von I. Zum Unterschied von den genannten metallorganischen Verbindungen liefert C_2H_5MgBr als Hauptreaktionsprodukt 3-Oxy-4-äthoxy-toluol. Die bisher bei *Grignard*-Reaktionen nicht beobachtete Bildung eines Äthers wird durch eine primäre 1,2-Addition der *Grignard*-Verbindungen I erklärt, der nachträglich eine Umlagerung unter Bildung des aromatischen Äthers folgt.

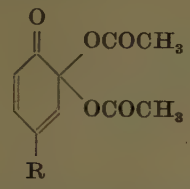
In der ersten Mitteilung[1] über diesen Gegenstand haben wir die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf die Acetate von einigen p- bzw. o-Chinolen beschrieben.

Bei der Einwirkung geeigneter *Grignard*scher Verbindungen auf o-Chinolacetate mit einer zum Oxo-Sauerstoff freien m-Stellung tritt der Alkyl- bzw. Arylrest in diese Position unter Bildung von Phenolen ein. Es muß eine primäre 1,4-Addition der metallorganischen Verbindung an das in den Chinolen vorliegende konjugierte System eintreten, der eine Wasserabspaltung unter Ausbildung des aromatischen Systems folgt. Bei den p-Chinolacetaten muß hingegen eine primäre 1,2-Addition eintreten und sich bei der Wasserabspaltung das aromatische System unter Wanderung eines Restes ausbilden. Auf diese Weise können eine Reihe sonst nur schwierig zugänglicher Stoffe gewonnen werden.

Es erschien zum Ausbau der Chemie der noch recht wenig bekannten

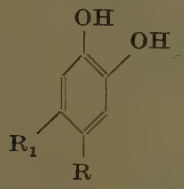
[1] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).

substituierten Brenzkatechine von Interesse, die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf die Diacetate der 2-Oxy-o-chinole vom Typus I zu untersuchen.



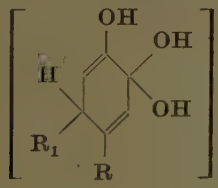
I $R = CH_3$

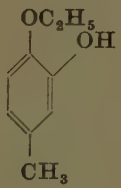
Wir erwarteten hier auch eine primäre 1,4-Addition und *Bildung disubstituierter Brenzkatechine* (Typ II),



IIa $R = CH_3$ $R_1 = CH_3$
IIb $R = CH_3$ $R_1 = C_6H_5$

wobei wir als Zwischenprodukt

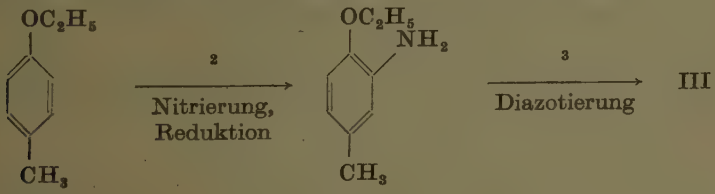




III

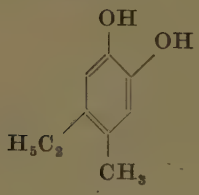
annehmen konnten. Diese Erwartung erfüllte sich teilweise. Bei der *Einwirkung* von CH_3MgX (X = Br, J) *und* C_6H_5MgBr *auf I* erhielten wir als Reaktionsprodukte die *Verbindungen IIa bzw. IIb.*

Ein unerwartetes Ergebnis erhielten wir aber bei der Einwirkung von C_2H_5MgBr auf I. In der Hauptmenge lag in dem Reaktionsprodukt ein *Monoäthyläther des Homobrenzkatechins* vor, da seine Verseifung Homobrenzkatechin lieferte. Seine Konstitution III wurde durch eine einwandfreie Synthese nach folgendem Schema bewiesen:

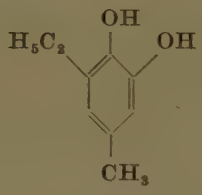


[2] *W. Staedel*, Ann. Chem. **217**, 161, 220 (1883).
[3] D. R. P. 103146; Chem. Zbl. 1899 II, 502.

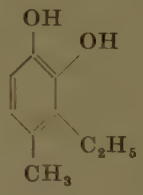
Die beiden Äthyläther und deren Phenoxyessigsäurederivat waren identisch. Der Nachweis, daß neben *III noch andere Reaktionsprodukte* in geringer Menge entstanden waren, erfolgte zunächst durch Papierchromatographie, bei der nach Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure 3 Substanzen mit deutlich verschiedenen R_F-Werten beobachtet wurden. Die Verbindung III war vor der Papierchromatographie durch Wasserdampfdestillation entfernt worden, stört außerdem wegen ihrer Flüchtigkeit nicht. Zur präparativen Gewinnung der drei fraglichen Substanzen wurde über Zellulosepulver chromatographiert. Es wurden in reiner Form erhalten: Homobrenzkatechin als Hauptmenge, ein öliges *Brenzkatechinderivat A*, dessen *Diacetylprodukt bei 72 bis 73°* schmilzt[4], und ein Isomeres davon B, dessen Diacetat nicht kristallisierte. Die beiden letztgenannten Verbindungen fielen in sehr kleiner Menge an. Die analytischen Werte der Acetate dieser beiden Verbindungen entsprechen der Formel $C_{13}H_{16}O_4$ und es können ihnen aller Wahrscheinlichkeit nach die Formeln IV, V, VI zukommen, da es sich nach der Reaktion



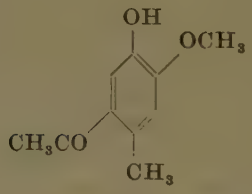
IV



V



VI



VII

mit ammoniakalischer Silbernitratlösung um Brenzkatechinderivate handeln mußte.

Die Synthese von IV erfolgte von dem Keton VII aus, das nach *R. H. F. Manske* und *A. Ledingham*[5] dargestellt wurde. Nach einer *Clemmensen*-Reduktion und Entmethylierung wurde acetyliert. Das Diacetylprodukt erwies sich mit dem Diacetat des bei der *Grignard*-Reaktion erhaltenen Stoffes A als identisch, der durch eine 1,4-Addition von C_2H_5MgBr an I entsteht.

---

[4] Sämtliche Schmelzpunkte sind im Apparat nach *Kofler* bestimmt.
[5] Chem. Abstr. **38**, 5813 (1944).

Die Entstehung der Verbindung V wäre wohl durch eine primäre 1,2-Addition und eine bei der Wasserabspaltung eintretende Wanderung des Alkylrestes zu erklären. Die Bildung von VI würde eine nur in seltenen Fällen[6] beobachtete 1,6-Addition des *Grignard*-Reagens voraussetzen. Es wird also die Konstitutionsaufklärung des zweiten isomeren Methyl-äthyl-brenzkatechins B nötig sein, ehe man weitere Schlüsse ziehen kann.

Der auffällige Unterschied im Verhalten des Chinols I gegen CH_3MgX und C_2H_5MgBr veranlaßte uns, die *Reaktion mit* CH_3Li zu untersuchen. Wir erhielten hier die analogen Ergebnisse wie mit CH_3MgX, das heißt *Dimethylbrenzkatechin* und Homobrenzkatechin. Die Untersuchung der am leichtesten flüchtigen Fraktion des Reaktionsproduktes, deren Menge sehr gering war, ergab aber immerhin einen minimalen Gehalt einer methoxylhaltigen Substanz, die wir mit großer Wahrscheinlichkeit als *1-Oxy-2-methoxy-5-methyl-benzol* identifizieren konnten. Es wurde aus der methoxylhaltigen Fraktion die Phenoxyessigsäure dargestellt und diese papierchromatographiert. Die Lokalisierung der Phenoxyessigsäuren erfolgte nach der Methode von *K. Schlögl* und *A. Siegel*[7]. Es wurde ein Fleck mit dem gleichen R_F-Wert wie in einem Parallelchromatogramm mit einer authentischen Probe des Phenoxyessigsäurederivats des 1-Oxy-2-methoxy-5-methyl-benzols gefunden.

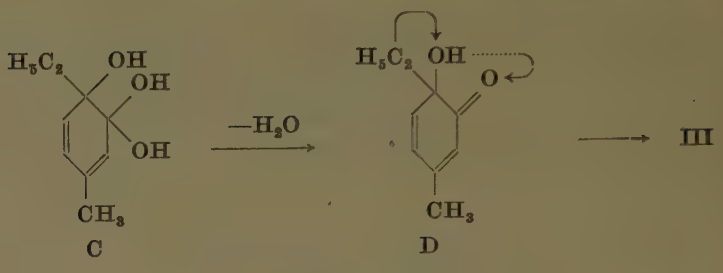
Es scheint also die *Ätherbildung* bei der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf I *nicht* auf das C_2H_5MgBr *beschränkt* zu sein, denn auch bei der Einwirkung von CH_3MgX fanden wir in der am leichtesten flüchtigen Fraktion einen allerdings noch geringeren Methoxylgehalt. Nur ist das Ausmaß, in dem diese anormale Reaktion eintritt, sehr verschieden. Ein Versuch, diese Erscheinung zu erklären, müßte auf einer Deutung des Reaktionsmechanismus der Ätherbildung bei der *Grignard*-Reaktion fußen, die unseres Wissens bisher noch nie beobachtet wurde.

Wir stellen folgenden *Reaktionsmechanismus* zur Diskussion: Durch eine 1,2-Addition von C_2H_5MgBr an die C=O-Bindung des Chinols und normaler Reaktion der —O—CO—CH_3-Gruppen entsteht bei der Verseifung ein 1,2,2-Triol (C), ein instabiler Stoff, der zunächst Wasser unter Bildung eines α-Oxyketons (D) abspaltet. Dieses stabilisiert sich unter Gewinnung der Resonanzenergie des aromatischen Systems durch Wanderung eines Protons bzw. des Äthylkations zum Monoäthyläther des Homobrenzkatechins.

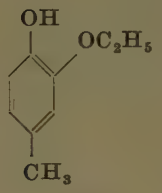
---

[6] Fußnote 209 in *Gilman*, Organic Chemistry, 2. Aufl. (1942), Bd. I, S. 696.

[7] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem., im Druck.



C D



III a

Daß nicht der isomere Äthyläther III a entsteht, könnte man folgendermaßen erklären. Bei Annahme einer Wasserstoffbrücke in D wird die Wanderung des Protons an den Carbonylsauerstoff energetisch begünstigt sein.

Es ist also der Verlauf der *Grignard*-Reaktion an sich nicht anormal, sondern nur das erhaltene Reaktionsprodukt, das der oben erwähnten Umlagerung seine Entstehung verdankt.

Tabelle 1.

Grignard-Reagens	In %			
	1,2-Addition	1,4-Addition	Reduktion	Höhermolekulare Verbindungen
Methyl	38	15	0	18
Äthyl	52	24	0	13
Isopropyl	10	44	12	16
tert. Butyl	0	70	0	14

Wir können keine Erklärung dafür vorschlagen, warum bei Verwendung von C_2H_5MgBr die 1,2-Addition an I um so viel rascher erfolgt als bei Verwendung von CH_3MgX oder CH_3Li. Solche Fälle sind ja auch bei anderen α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen beschrieben worden. Die Richtung der Addition hängt ab von der Zahl, Art und Stellung der Substituenten in der Carbonylverbindung und der Natur der *Grignard*-verbindung[8]. Diese Beispiele gelten für acyclische α,β-ungesättigte Ketone.

[8] *E. P. Kohler*, Amer. Chem. J. 38, 511 (1907).

Ein α,β-ungesättigtes cyclisches Keton, das Δ^2-Cyclohexenon, ist von *F. C. Whitmore* und *G. W. Pedlow* jun.[9] untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Wie man sieht, kann die Art der Additionsrichtung einer *Grignard*-Verbindung an eine α,β-ungesättigte Carbonylverbindung sehr verschieden sein; sie hängt natürlich ab von der Art der Polarisation der π-Elektronen des konjugierten Systems im aktivierten Komplex, worüber wohl gegenwärtig keine Vorhersagen gemacht werden können.

Experimenteller Teil.

2-Oxy-4-methyl-o-chinoldiacetat I. Seine Darstellung wurde schon beschrieben[10].

Einwirkung von *Grignard*schen Verbindungen auf I.

Wir geben hier die allgemeine Arbeitsvorschrift wieder, die wir bei den genannten Reaktionen einhielten. Die angewandten Mengenverhältnisse und eventuelle Abweichungen werden bei den einzelnen Beispielen gesondert angeführt.

Die in der üblichen Weise in Äther dargestellten *Grignard*-Lösungen wurden unter Feuchtigkeitsabschluß vom nicht umgesetzten Magnesium abfiltriert und unter Eiskühlung zu der ätherischen Lösung des Chinolacetats zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Zugabe wird noch höchstens 15 Min. am Wasserbad erwärmt. Die Zersetzung mit kalter, gesättigter Ammonchloridlösung wird unter Eiskühlung vorgenommen. Die noch einmal ausgeätherte, in den meisten Fällen dunkel gefärbte wäßr. Lösung wurde verworfen, die vereinigten Ätherlösungen mit 1 n NaOH ausgeschüttelt. Die alkalischen Auszüge, die die phenolischen Anteile enthalten, müssen sofort angesäuert werden.

Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid[11].

Angewandt: 6 g I in 600 ml abs. Äther (1 Mol); *Grignard*-Lösung aus 21 g C_2H_5Br, 4,88 g Mg in 100 ml Äther (7,5 Mole).

Der anfallende phenolische Anteil kristallisierte bald und wurde abfiltriert (Subst. III). Die Mutterlauge von III wurde öfters ausgeäthert, der Äther mit NaCl getrocknet und der Rückstand davon bei 12 Torr destilliert. Wir teilten in 2 Fraktionen auf: 1. 100 bis 125°; 2. 125 bis 140°. Es blieb eine geringe Menge einer dunklen Substanz zurück. Die 1. Fraktion kristallisierte bald durch und erwies sich als identisch mit III. Als *Rohprodukt schmilzt III bei 29 bis 53°* und zeigt einen Äthoxylgehalt von 27,13%. Durch Umlösen aus Methanol wurden Kristalle gewonnen, die sich bei 29° unter starkem Sintern in eine andere Form umwandelten, um dann bei 42° zu schmelzen. Das synthetische Präparat[2, 3] zeigte die gleichen Schmelzpunktserscheinungen und ergab im Gemisch mit dem von uns erhaltenen Stoff keine Depression. Zur weiteren Charakterisierung wurde in der üblichen Weise das *Phenoxyessigsäurederivat* dargestellt. Der Schmp. lag nach dem Umlösen

[9] J. Amer. Chem. Soc. **63**, 758 (1941).
[10] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).
[11] Vorversuche wurden von Herrn Dr. *F. Sinwel* unternommen.

aus Alkohol-Wasser bei 85 bis 86°. In Mischung mit einer aus dem synthetischen Äther dargestellten Probe zeigte sich keine Depression im Schmp.

$C_{11}H_{14}O_4$. Ber. C 62,84, H 6,71, OC_2H_5 21,43, Äquiv.-Gew. 210.

Gef. C 62,30, H 6,62, OC_2H_5 21,41, Äquiv.-Gew. 214.

Die oben erwähnte 2. Fraktion wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um den leicht wasserdampfflüchtigen Monoäthyläther des Homobrenzkatechins zu entfernen. Aus diesem Wasserdampfdestillat (200 ml) wurde noch 0,7 g rohes III erhalten, so daß die Gesamtausbeute an rohem III 63% d. Th. ausmacht.

Wir setzten die Wasserdampfdestillation noch fort und fingen weitere 4 Fraktionen zu 200 ml auf, welche schwach braun gefärbte, klare Lösungen darstellten. Diese Destillate und der Wasserdampfdestillationsrückstand wurden erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen mit NaCl getrocknet und die Rückstände der Ätherlösungen im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 110 bis 140°, 12 Torr) destilliert. Nun erwies sich die Papierchromatographie von größtem Nutzen[12]. Von den Destillaten entnahmen wir Proben und bereiteten damit 1%ige alkohol. Lösungen, von denen zirka 1 mm^3 auf Filtrierpapier (Whatman 1) aufgetragen wurden. Als Entwicklungsflüssigkeit verwendeten wir ein ternäres Gemisch, welches durch Schütteln von Benzol, Eisessig und Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5 bereitet worden war (verwendet wurde die leichtere benzolische Phase). Nach dem Trocknen wurde mit diazotierter Sulfanilsäurelösung[13] besprüht und mit NH_3-Gas behandelt. Es zeigten sich bei sämtlichen Chromatogrammen auf gelbem Untergrund zwei helle Flecken (R_F 0,53 und 0,70) und ein rotbrauner Fleck (R_F 0,22); der letztere entspricht dem R_F-Wert des Homobrenzkatechins. Nach diesem Befund vereinigten wir die Fraktionen der Wasserdampfdestillation mit dem Rückstand. Es wurden so 0,71 g eines Phenolgemisches erhalten, von welchem nach mehreren Vorversuchen 0,3 g zur *präparativen chromatographischen Trennung auf Zellulosepulver*[14] eingesetzt wurden. Das Zellulosepulver wurde unter einer Glocke, in der sich die bei der Bereitung der Entwicklungsflüssigkeit für die Papierchromatographie gewonnene schwerere wäßr. Phase befand, längere Zeit aufbewahrt. Eine Säule (130 cm lang, 2 cm Durchmesser) wurde mit dem so vorbehandelten Zellulosepulver 115 cm hoch sehr fest gestopft. Darauf wurde zirka 2 cm Zellulosepulver, das die verwendete Substanz enthielt, und abschließend ein 3 cm hoher Zellulosestopfen aufgebracht. Entwickelt wurde mit dem schon beschriebenen ternären Gemisch. Es wurden 89 Fraktionen zu je 1,5 g in einem Fraktionskollektor aufgefangen. Zunächst stellten wir fest, welche Fraktionen überhaupt Substanz enthielten. Dazu wurde von jeder Fraktion ein Tropfen auf Filtrierpapier gebracht und ohne Entwicklung, wie oben beschrieben, mit diazotierter Sulfanilsäure und nachfolgender NH_3-Behandlung das Auftreten von Flecken geprüft. Es erwiesen sich die Fraktionen 30 bis 58 als substanzfrei. In der Fraktion 1 bis 5 befand sich noch eine geringe Menge des Monoäthyläthers des Homobrenzkatechins. Die Fraktionen 59 bis 89 enthielten nach dem Ergebnis der Papierchromatographie nur noch Homobrenzkatechin. Die präparative Aufarbeitung der

[12] Die papierchromatographischen Versuche verdanken wir Herrn Dr. *A. Siegel*.

[13] *R. A. Evans, W. H. Parr* und *W. C. Evans*, Nature **164**, 674 (1949).

[14] Whatman „Standard grade".

genannten Fraktionen ergab 0,19 g reines Homobrenzkatechin (Schmp. 64 bis 65°). Von den Fraktionen 5 bis 30 wurden einzelne papierchromatographisch überprüft und festgestellt, daß die Fraktionen 6 bis 10 die reine Substanz mit dem R_F-Wert 0,70 (Subst. B), die Fraktionen 19 bis 29 die reine Substanz mit dem R_F-Wert 0,53 (Subst. A) enthielten. Die Fraktionen 11 bis 18 enthielten beide Stoffe. Die entsprechenden Fraktionen (6 bis 10 bzw. 19 bis 29) wurden zur Gewinnung der Reinstoffe unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 12 Torr und einer Badtemp. von 130° destilliert. Beide Destillate waren nicht zur Kristallisation zu bringen. Sie wurden daher mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Raumtemp. acetyliert.

Substanz A (erhalten 32 mg) lieferte ein kristallisiertes Acetat, das aus Methanol umgelöst, bei 72 bis 73° schmolz.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66,08, H 6,83. Gef. C 66,15, H 6,80.

Die Substanz B (erhalten 24 mg) ergab kein kristallisiertes Acetat. Es wurde daher zur Reinigung bei 12 Torr (Badtemp. 140 bis 160°) destilliert.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66,08, H 6,83. Gef. C 66,02, H 6,90.

Die nichtacetylierten Verbindungen reduzieren ammoniakal. Silbernitratlösung bereits in der Kälte, sind also Brenzkatechin oder Hydrochinonderivate.

Für *A* wurde der *Konstitutionsbeweis* durch die folgende Synthese erbracht:

2,7 g des Ketons VII[5] in 100 ml Eisessig gelöst, verdünnten wir mit 100 ml HCl (1 : 1) und setzten 25 g Zinkamalgam zu. Während des Kochens wurden in den ersten 2 Stunden alle 20 Min. 5 ml konz. Salzsäure zugefügt. Nach 2 Stdn. gaben wir noch 10 g Zinkamalgam hinzu und erhitzten weitere 3 Stdn. Nach dem Erkalten und Abdekantieren vom unverbrauchten Zink wurde mit KOH weitgehend neutralisiert und ausgeäthert. Die Ätherlösung entsäuerten wir mit Natriumbikarbonat und destillierten deren Rückstand bei 12 Torr und 120° Badtemp. Das Destillat kristallisierte bald und schmolz als Rohprodukt von 35 bis 43°. Ausbeute 2,05 g (82% d. Th.).

Dieses eben erwähnte Produkt *entmethylierten* wir durch Behandlung mit 66%iger wäßr. HBr (0,8 g Substanz, 8 ml Eisessig und 8 ml HBr, 3 Stdn. bei 120°). Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser eingetragen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde entsäuert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Als Destillat erhielten wir bei 12 Torr und einer Badtemp. von 130 bis 135° 0,52 g eines farblosen Öles, das mit Essigsäureanhydrid und Pyridin *acetyliert* wurde. Das erhaltene Acetat schmolz nach dem Umlösen aus Methanol bei 74°. Der Mischschmp. mit dem Acetat von A ergab keine Depression.

Entäthylierung von III: 0,2 g III, 2 ml Eisessig und 2 ml 66%ige Bromwasserstoffsäure wurden unter Rückfluß 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben.

Erhalten wurden 0,12 g Destillat (12 Torr, 120 bis 125° Badtemp.). Nach dem Umlösen aus Petroläther lag der Schmp. bei 64 bis 65°. In Mischung mit Homobrenzkatechin zeigte sich keine Schmelzpunktsdepression.

Umsetzung mit CH_3MgX.

a) CH_3MgBr: Angewandt: 2,5 g I (1 Mol) in 250 ml Äther; 3,25 g Mg, 12,7 g CH_3Br in 50 ml Äther (12 Mole).

Der anfallende phenolische Anteil wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit NaCl und Abdestillieren erhielten wir bei 12 Torr 2 Fraktionen: 1. 110 bis 120° (0,27 g), 2. 120 bis 145° Badtemp. (0,6 g).

Die 1. Fraktion enthielt 2,62% OCH_3, die 2. 0,72% OCH_3. Beide Fraktionen wurden, wie früher beschrieben, papierchromatographisch untersucht und in beiden Fällen das Vorliegen von 2 Substanzen beobachtet (R_F 0,22 und R_F 0,31). Die angegebenen R_F-Werte stimmten mit denen eines Parallelchromatogramms von *Homobrenzkatechin* (R_F 0,22) und *4,5-Dimethyl-brenzkatechins* (R_F 0,31) überein. Der in den Fraktionen enthaltene Monoäther des Homobrenzkatechins ist papierchromatographisch wegen seiner Flüchtigkeit nicht nachzuweisen.

Wir haben in diesem Falle von einer präparativen Trennung der beiden freien Brenzkatechinderivate abgesehen, sondern nur das *Diacetat des 4,5-Dimethylbrenzkatechins* gereinigt.

Die Fraktion 2 wurde mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. acetyliert und das feste, rohe Acetatgemisch (Schmp. 106 bis 141°) 4mal aus Methanol umgelöst. Unter großen Substanzverlusten erhielten wir ein Acetat vom Schmp. 143 bis 147°, das in Mischung mit einem Diacetat des 4,5-Dimethyl-brenzkatechins (Schmp. 149°) zwischen 143 bis 148° schmolz. Die Diacetate des Homobrenzkatechins und des 4,5-Dimethylbrenzkatechins bilden, wie durch die Kontaktmethode von *L.* und *A. Kofler*[15] festgestellt wurde, Mischkristalle.

b) CH_3MgJ: Bei der Einwirkung dieser *Grignard*schen Verbindung erhielten wir die gleichen Produkte wie mit CH_3 MgBr, nur scheint die Menge an Homobrenzkatechin größer zu sein.

Umsetzung mit C_6H_5MgBr.

Angewandt: 4 g I (1 Mol) in 500 ml Äther; 4,35 g Mg, 28,4 g C_6H_5Br in 50 ml Äther (8 Mole).

Der anfallende phenolische Anteil wurde in Äther aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierten wir bei 0,5 Torr. Es wurden 3 Fraktionen abgenommen: 1. bis 105° (0,1 g); 2. von 105 bis 125° (0,3 g); 3. bis 160°.(2,6 g). Die 1. Fraktion bestand aus Phenol, die 2. und 3. Fraktion wurden der Papierchromatographie unterworfen. In der 2. befanden sich *Homobrenzkatechin* und eine Substanz mit dem R_F-Wert 0,78. Diese letzte Substanz befindet sich allein in der 3. Fraktion. Zur präparativen Darstellung der neuen *Verbindung (IIb)* verwendeten wir die Fraktion 3. Es gelang uns nicht, diese Substanz kristallisiert zu erhalten. Daher wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert und das zunächst ölig anfallende *Acetat* nach einer Destillation bei 0,05 Torr und 140 bis 145° (Luftbad) aus Methanol zur Kristallisation gebracht. Schmp. 80 bis 82° (farblose Kristalle).

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71,81, H 5,67, CH_3CO 30,29.
Gef. C 71,86, H 5,67, CH_3CO 30,47.

Auch nach der *Verseifung des reinen Acetats* von IIb (0,3 g in 15 ml Äthanol und 10 ml 20%iger H_2SO_4, 3 Stdn. am Wasserbad) konnte das freie Brenzkatechin nicht kristallisiert erhalten werden.

Die Gegenwart eines unsubstituierten Phenylrestes wurde durch *Oxydation* bewiesen.

[15] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, S. 115 (1948).

0,25 g des Acetats von IIb und 4 ml 10%ige Na_2CO_3-Lösung wurden unter Rückfluß und langsamer Zugabe von 33 ml 1 n $KMnO_4$-Lösung 3 Stdn. gekocht. Nach Abfiltrieren des MnO_2 wurde mit HCl kongosauer gemacht und 1 Std. mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand lieferte bei der Destillation 71 mg (ber. 107 mg) *Benzoesäure*, die durch Schmp. und Mischschmp. identifiziert wurde.

Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen.

Das von uns verwendete CH_3Li und C_6H_5Li wurde in der üblichen Weise dargestellt[1]. Die ätherische Lösung der Li-organischen Verbindung (Gehaltsbestimmung durch Titration mit n/10 HCl) wurde tropfenweise unter Rühren in trockener N_2-Atmosphäre zu der äther. Lösung des Chinols zugefügt. Eine Kühlung ist überflüssig, da keine Erwärmung auftritt. Nach Beendigung der Zugabe wurde mit Ammonchloridlösung zersetzt und sonst wie bei den Reaktionen mit den *Grignard*-Verbindungen beschrieben, verfahren.

C_6H_5Li: Angewandt: 2,33 g I in 250 ml Äther (1 Mol); 7 g C_6H_5Li in 210 ml Äther (8 Mole).

Der anfallende phenolische Anteil wurde bei 0,5 Torr destilliert und 2 Fraktionen abgenommen: 1. Fraktion bis 100° (1,5 g), 2. Fraktion 140 bis 155° (0,58 g). Es blieb zum Unterschied von dem Versuch mit C_6H_5MgBr ein beträchtlicher Rückstand, der nicht destillabel ist. Die 1. Fraktion bestand aus Phenol, das, wie beim Versuch mit C_6H_5MgBr, durch Oxydation bei der Filtration des Reagens, die nur unter Feuchtigkeitsausschluß erfolgte, entsteht.

In der 2. Fraktion findet sich nach der Papierchromatographie neben einer *Spur von Homobrenzkatechin* die *Verbindung IIb* als Hauptreaktionsprodukt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 132 beschrieben. Da auch hier das freie Brenzkatechinderivat nicht kristallisierte, wurde das *Acetat* dargestellt, das den Schmp. 80 bis 82° zeigte und keine Depression mit der Verbindung, die mit C_6H_5MgBr dargestellt worden war, ergab.

CH_3Li: Angewandt: 1,5 g I in 200 ml Äther (1 Mol); 1,5 g CH_3Li in 160 ml Äther (10 Mole).

Der phenolische Anteil (0,42 g) wurde wie bei dem Versuch mit CH_3MgX aufgearbeitet. Bei der Papierchromatographie zeigte sich, daß neben *Homobrenzkatechin* nur *4,5-Dimethyl-brenzkatechin* entstanden war.

Die am leichtesten flüchtige Fraktion des phenolischen Produkts (80 mg) ergab einen Methoxylgehalt von 5,7%. Zur Charakterisierung der *methoxylhaltigen Verbindung* wurde diese Fraktion in der üblichen Weise in das *Phenoxyessigsäurederivat* übergeführt und das Rohprodukt der Papierchromatographie unterworfen. Als Entwicklungsflüssigkeit diente ein Gemisch von Isoamylalkohol, konz. Ammoniak und Wasser (30 : 15 : 5). Die Sichtbarmachung erfolgte nach der Methode von *K. Schlögl* und *A. Siegel*[7] durch Besprühen mit schwach alkalischer Umbelliferonlösung. Es wurde ein Fleck mit einem R_F-Wert 0,21 beobachtet. Dieser Wert entspricht dem des *Phenoxyessigsäurederivats* des *2-Methoxy-5-methyl-phenols*.

Die Mikro-C-, H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die Molekülspektren gesättigter Sechserringe.

(Cyclohexan, Pentamethylenoxyd, Piperidin, N-Methylpiperidin, Methylcyclohexan und Pentamethylensulfid.)

Von

H. Voetter und H. Tschamler.

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Wien und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die gesamten Molekülspektren der angeführten gesättigten Sechserringe lassen sich unter der Annahme der jeweils einfachsten zu erwartenden Molekülstruktur widerspruchslos deuten.

Cyclohexan besitzt eindeutig die Symmetrie D_{3d} („Sesselform"). Durch ein in den Ring eingeführtes Heteroatom oder durch eine CH_3-Substitution wird die Symmetrie bis zu C_s erniedrigt. Daß auch in diesen Sechserringen die „Sesselform" beibehalten bleibt, ist zwar nicht eindeutig feststellbar, jedoch als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Im Anschluß an die ausführlich behandelten gesättigten Fünferringe[1] haben wir eine analoge Analyse der Molekülspektren der im Titel genannten Substanzen und die Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Normalschwingungen durchgeführt. Auch diese Verbindungen standen uns in sehr reiner Form zur Verfügung[2]; daher konnten die in der Literatur noch nicht bekannten Ultrarot- und Ramanspektren bestimmt, bzw. die bereits beschriebenen überprüft und ergänzt werden. Für die Meßmethodik und die verwendeten Apparaturen sei auf Anm. 1 verwiesen.

[1] *H. Tschamler* und *H. Voetter*, Mh. Chem. **83**, 302; 835; 1228 (1952).

[2] Die Reinstpräparate wurden uns in entgegenkommendster Weise von Herrn Prof. Dr. *A. Müller* (I. Chem. Laboratorium der Universität Wien) überlassen, wofür wir ergebenst danken.

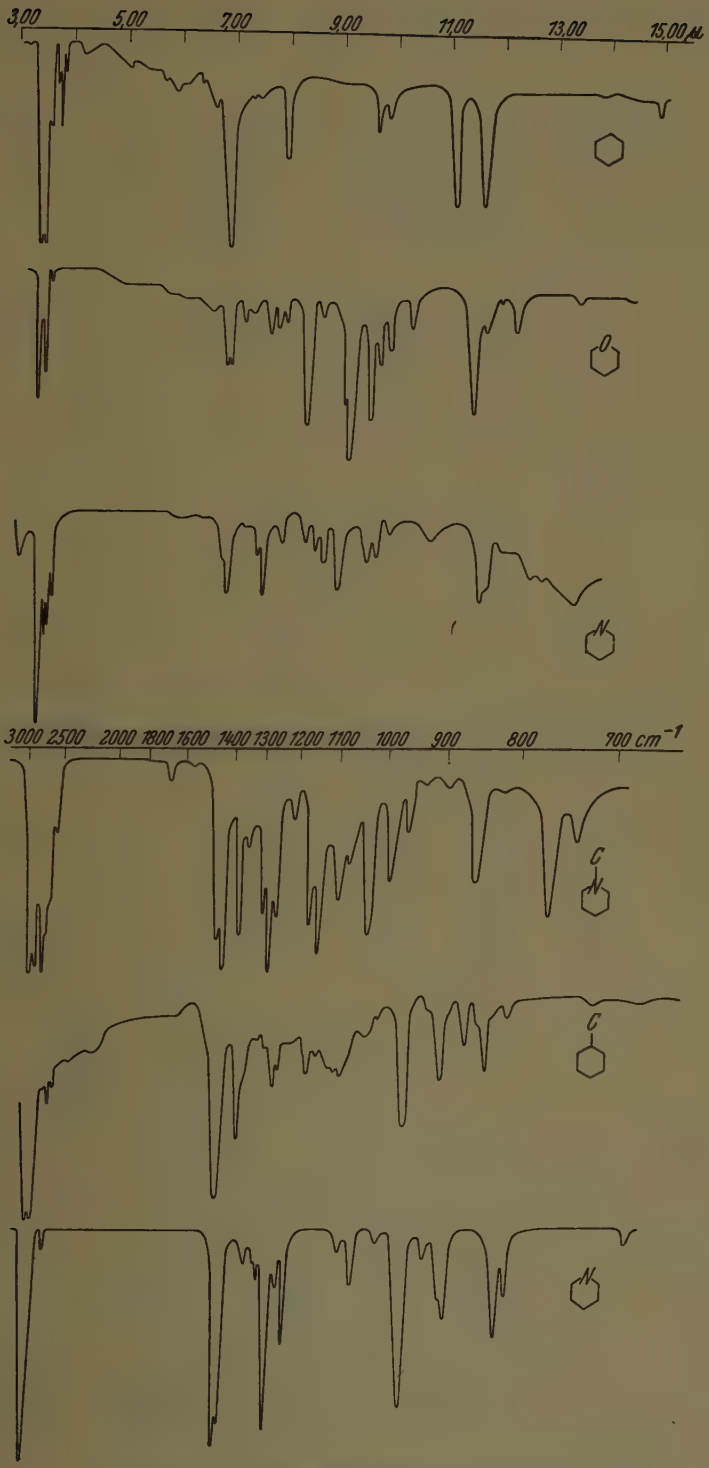


Abb. 1. Die Ultrarot-Spektren gesättigter Sechserringe zwischen 650 und 3300 cm^{-1}.

I. Meßergebnisse.

Vorbemerkung zu den Tabellen. Allgemein gilt für alle Tabellen dieses Abschnittes: In der Rubrik „*Raman*" stehen in der 1. Spalte die beobachteten Frequenzen in cm^{-1}, in der 2. Spalte die Intensitäten und Beschaffenheit der Linien (b = breit, sb = sehr breit) und in der 3. Spalte der Depolarisationsgrad ϱ; in der Rubrik „*Ultrarot*" stehen in der 1. Spalte die Frequenzlagen

Tabelle 1. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Cyclohexans.

Raman				Ultrarot	
F.[4]	*K.* und *W.*[3]			eigene Aufnahme	
cm^{-1}	cm^{-1}	I	ϱ	cm^{-1}	I
381		0,026	p		
423		0,047	0,8		
				527[5]	schw
				674	schw
				722	sschw
802		0,435	0,13		
				862	st
				901	st
				1015	m
1031		0,303	0,79		
				1039	m
1161		0,044	0,3		
				1259	st
1270		0,248	0,77		
				1342	schw
1351		0,040	0,8		
				1367	schw
1451		0,219	0,81	1452	sst
	1461	1			
				1511	schw
				1577	sschw
				1652	sschw
				1772	sschw
				1992	sschw
				2410	sschw
	2607	0 b		2610	schw
	2632	3			
	2666	5	p	2667	m
	2698	2		2701	schw
				2800	m
	2852	15 b	0,18	2857	sst
	2871	4			
	2888	6	dp		
	2905	6			
				2915	st
	2923	9	0,31		
	2938	12			

der Bandenmaxima und in der 2. Spalte deren Intensitäten (sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

Tabelle 2. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Pentamethylenoxyds.

Raman			Ultrarot			
K. und *K.*[6]			*B.* und *B.*[7]		eigene Aufnahme	
cm^{-1}	I		cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
252	1					
396	1					
430	1					
454	2					
756	1	?			746	schw
813	10		818	3	817	m
					837	schw
			856	4	855	m
			875	8	874	st
			969	3	971	m
1007	5		1012	6	1012	m
			1033	6	1033	m
1041	6	b	1050	8	1048	st
1090	1		1097	10	1093	sst
1153	3		1160	2	1158	m
1199	3		1202	7	1200	sst
1263	5		1256	3	1260	m
			1272	3	1277	m
1296	5		1296	3	1303	m
			1348	2	1352	schw
			1381	4	1385	schw
1436	6				1437	st
1455	2		1451	5	1457	st
					2758	sschw
2847	2	?			2843	st
2928	3					
2955	3				2942	st

1. Cyclohexan (Abb. 1, Tabelle 1).

Das *Raman*spektrum wurde von *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*[3] berprüft und mit allen bis zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Daten erglichen. In den neueren Messungen von *M. R. Fenske* und Mitbeitern[4] mit einer automatischen Ramanapparatur müssen erst die on Hg f und Hg g erregten Spektrallinien (703, 743, 975, 1213 und 397 cm^{-1}) ausgeschieden werden, bevor die quantitativen Ergebnisse

[3] Z. physik. Chem., Abt. B 48, 177 (1941).

[4] *M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCornick* nd *D. H. Rank*, Analyt. Chemistry 19, 700 (1947).

Tabelle 3. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Piperidins.

Raman			Ultrarot	
K. und *S.*[8]			eigene Aufnahme	
cm^{-1}	I	ϱ	cm^{-1}	I
243	0	dp		
299	0			
400	1	p		
440	2 b	dp		
754	1	0,75	748	st, b
			782	m
791	1/2		791	m
817	10	0,37		
			827	m, b
			855	st
858	1	p	859	st
898	0			
			937	m, b
948	0			
1006	1	p	1009	schw
1034	4	0,38	1036	m
1050	5	0,89	1053	m
			1117	st
1146	3 b	0,89	1150	m
1163	1		1170	m
			1193	m
1263	4	0,85	1260	m
1283	4	0,54		
			1323	st
1340	1	dp	1333	m
			1384	schw
1440	6 b	0,88	1448	st
			1472	m
			1544	schw
			1717	sschw, b
			1898	sschw, b
2662	1 b	p		
2730	5	0,25	2726	m
2803	6 b	0,22	2802	st
2852	7	0,25	2857	st
2890	4	0,36		
2934	10 b	0,34	2934	sst
3030	4 sb			
3114	4 b			
			3280	m
3339	4	p		

Tabelle 4. Raman- und Ultrarotfrequenzen des N-Methylpiperidins.

Raman		Ultrarot	
eigene Aufnahme		eigene Aufnahme	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
293	0 ?		
371	1		
432	0 ?		
462	1/2		
511	1		
543	1/2		
570	2		
651	1/2		
739	0 ?	741	m
774	5	759	sst
817	1/2	827	schw
860	3	859	st
917	0 b	900	schw
950	1	937	schw
972	0 ?	965	m
		997	st
1016	3 b		
1039		1036	sst
		1087	st
		1099	st
1145	1	1149	sst
		1163	st
1170	0	1167	sst
		1218	m
1261	1/2	1264	sst
		1282	st
1291	2	1298	sst
1321	0		
		1351	m
1380	0	1385	sst
1436	2	1445	sst
1471	2	1467	sst
		1582	sschw
		1686	schw
		2625	m
		2665	st
		2701	sst
		2739	sst
		2777	sst
		2841	sst
2876	1		
2950	1	2941	sst

für eine molekültheoretische Arbeit brauchbar sind. Unseren Überlegungen sind die Werte von *M. R. Fenske*[4] zugrunde gelegt; die *Raman*-frequenzen über 1500 cm^{-1} sind den Angaben von *K. W. F. Kohlrausch*[3] entnommen.

Das *Ultrarot*spektrum wurde von zahlreichen Autoren[5] und auch von uns vermessen.

2. Pentamethylenoxyd (Abb. 1, Tabelle 2).

Das *Raman*spektrum ohne Polarisationsmessungen haben *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*[6] aufgenommen.

Das *Ultrarot*spektrum wurde von *St. C. Burket* und *R. M. Badger*[7] im Bereiche von 700 bis 1700 cm^{-1} aufgenommen; unsere eigene Aufnahme zeigt damit eine fast völlige Übereinstimmung, erweitert aber den Spektralbereich bis 3300 cm^{-1}.

3. Piperidin (Abb. 1, Tabelle 3).

Das *Raman*spektrum mit Polarisationsmessungen stammt von *K. W. F. Kohlrausch* und *W. Stockmair*[8].

Das *Ultrarot*spektrum wurde von uns neu aufgenommen.

4. N-Methylpiperidin (Abb. 1, Tabelle 4).

Raman- und *Ultrarot*spektrum sind unbekannt und wurden von uns gemessen. Das *Raman*spektrum kann aus technischen Gründen möglicherweise nicht ganz vollständig sein (2 ccm Substanz).

5. Methylcyclohexan (Abb. 1, Tabelle 5).

Für das *Raman*spektrum liegen unter anderem Messungen von *M. R. Fenske* und Mitarbeitern[4] vor (die Frequenzen 668 und 715 cm^{-1} sind von Hg f und Hg g erregt und daher auszuscheiden); es wurde auch von uns aufgenommen.

Vom *Ultrarot*spektrum liegen vor der eigenen bereits zahlreich Messungen vor[9]; besonders wertvoll ist die Festlegung der Frequenzen 405, 442, 545 und 610 cm^{-1} durch *E. K. Plyler*[10] mit Hilfe eines KRS-5-Prismas.

6. Pentamethylensulfid (Abb. 1, Tabelle 6).

Über das *Raman*spektrum konnten wir in der Literatur nichts finden; es wurde daher von uns neu vermessen (Polarisationsmessungen konnten vorläufig nicht durchgeführt werden).

---

[5] *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. I/2, S. 44, und Bd. I/3, S. 558 (1951).
[6] Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 29 (1937).
[7] J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4397 (1950).
[8] Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 382 (1936).
[9] *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. I/2, S. 46, und Bd. I/3, S. 559 (1951).
[10] J. Opt. Soc. **37**, 746 (1947).

Tabelle 5. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Methylcyclohexans.

Raman					Ultrarot	
F.[4]			eigene Aufnahme		eigene Aufnahme	
cm^{-1}	I	ϱ	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
186	0,024					
313	0,015		303	0		
339	0,012		336	0		
			372	0		
406	0,048	0,7	403	1	405[10]	
			426	0		
444	0,079	0,3	446	2	442[10]	
			517	0		
546	0,061	0,1	543	3	545[10]	
612	0,006		612	0	610[10]	
					673	sschw
771	0,286	0,17	772	10		
			788	1		
					814	schw
					834	schw
844	0,071	0,2			843	m
			857	4	851	schw
					871	m
					891	schw
					908	m
					925	schw
974	0,070	0,79	972	2	965	st
			1005	2 ?		
1037	0,122	0,92	1034	4	1033	schw
1064	0,044	1,0	1057	0		
1093	0,062	0,78	1088		1092	st
					1107	m
					1118	m
					1144	schw
1168	0,046	0,3	1157		1168	m
1210	0,037	0,6	1207	2		
			1248	2	1250	schw
1264	0,091	0,77	1266	3	1263	m
					1281	schw
1310	0,025	0,5	1307	2		
1350	0,046	0,65	1343	3	1344	m
			1358	0		
					1373	st
1449	0,170	0,67	1449	4	1449	sst
1458	0,156	0,65	1460	4		
					2100	sschw
					2200	sschw
					2583	schw
					2652	schw
			2859	5	2850	sst
			2929	6	2917	sst

Tabelle 6. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Pentamethylensulfids.

Raman		Ultrarot			
eigene Aufnahme		*S.*[11]		eigene Aufnahme	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
196	1				
252	0				
348	3				
400	3				
509	2	505	schw		
659	10	654	st		
692	4	685	schw	687	schw
816	3	814	m	813	m
		828	m	826	st
903	2	900	m	897	st
				905	schw
933	2	929	schw	930	schw
965	1/2	965	st	966	sst
1014	7	1014	schw	1014	schw
1064	1	1062	m	1077	schw
1092	1	1092	schw		
		1129	schw		
1143	1				
1219	1	1216	m	1224	st
1240	3	1239	schw	1242	m
1264	3	1269	st	1273	sst
1306	1	1298	schw	1299	m
				1312	schw
1356	1/2	1339	schw	1342	schw
1425	8			1425	sst
1443	5	1440	st	1439	sst
				2667	schw
2857	4			2857	sst
2895	4				
				2923	sst
2958	4				

Das *Ultrarot*spektrum zwischen 500 und 1500 cm^{-1} wurde von *. Sheppard*[11], bzw. zwischen 600 und 3500 cm^{-1} von *N. J. Leonard* nd *J. Figueras* jr.[12] bestimmt und konnte durch eine eigene Aufnahme estätigt werden.

[11] Trans. Faraday Soc. **46**, 429 (1950).
[12] J. Amer. Chem. Soc. **74**, 917 (1952).

II. Versuch einer Frequenzzuordnung.

A. Die Gerüstfrequenzen.

1. Cyclohexan (Tabellen 1 und 8).

Nimmt man für *Cyclohexan* die „Sessel"form an[13], so besitzt es die Symmetrie der Punktgruppe D_{3d}. Tabelle 7 bringt die allgemeine Einordnung der 48 möglichen Normalschwingungen des *Cyclohexans* nach Rassen, Auswahl und Abzählung der modellmäßigen Schwingungsformen.

Tabelle 7. Einordnung der 48 Normalschwingungen des Cyclohexans nach der Symmetrie D_{3d}.

Rasse	Auswahl	C—C—C-Gerüst		H—C—C-Knick			H—C—H-Knick	C—H-Dehnung
		Knick	Dehnung	rocking	twisting	wagging		
A_{1g}	p ia	1	1	1			1	2
A_{1u}	v ia		1		1	1		
A_{2g}	v ia				1	1		
A_{2u}	v a∥	1		1			1	2
E_g	dp ia	1	1	1	1	1	1	2
E_u	v a⊥	1	1	1	1	1	1	2

Man hat demnach im *Raman*spektrum für das C—C-Gerüst zwei polarisierte und zwei depolarisierte Linien zu erwarten, und zwar je eine im Bereich der Knickfrequenzen (200 bis 700 cm^{-1}) und je eine im Bereich der Dehnfrequenzen (800 bis 1100 cm^{-1}). Es muß jedoch betont werden, daß die strenge Differenzierung, was die Schwingungsform betrifft, bei cyclischen Verbindungen nicht gegeben ist. Völlig sichergestellt ist, daß die vollsymmetrische Pulsationsschwingung des Gerüstes stets ihrer Frequenzlage nach als die niedrigste aller Dehnfrequenzen auftritt und eine stark polarisierte und sehr intensive Linie darstellt.

Im *Raman*spektrum des *Cyclohexans* (Tabelle 1) sind diese vier Frequenzen unschwer aufzufinden (381, 423, 802 und 1031 cm^{-1}) im Einklang mit den Zuordnungen anderer Autoren[14].

Im *Ultrarot*spektrum sind zwei Knickfrequenzen und eine Dehnfrequenz zu erwarten. Für letztgenannte Frequenz kommen nach den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 1) nur die starken Banden bei 862 und 901 cm^{-1} in Frage. Nach dem von *R. S. Rasmussen*[15] aufge-

[13] *K. W. F. Kohlrausch* im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/6, S. 333. 1943.

[14] *Ch. W. Becket, K. S. Pitzer* und *R. Spitzer*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2488 (1947).

[15] J. Chem. Physics **11**, 249 (1943).

nommenen Ultrarotspektrum des *Cyclohexans* in Gasphase ist aber eine eindeutige Identifizierung möglich. Die Bande bei 901 cm^{-1} besitzt einen ausgeprägten P- und R-Zweig und ist damit als „Parallelbande" anzusprechen[16], während 862 cm^{-1} einen starken Q-Zweig aufweist und somit eine „Senkrechtbande" ist[16]. Nach Tabelle 7 sollen die Frequenzen der Rasse A_{2u} die Form von „Parallelbanden" und die der Rasse E_u die Form der „Senkrechtbanden" besitzen. Die gesuchte Gerüstschwingung der Rasse E_u muß also 862 cm^{-1} sein.

Die beiden ultrarot-aktiven Gerüst-Knickfrequenzen konnten zwar mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln (Spektrometer mit NaCl-Prisma) nicht bestimmt werden. Da aber, besonders in Hinblick auf die zu erwartenden Analogien bei den anderen Sechserringen, die Kenntnis der Lage dieser beiden Knickfrequenzen wichtig ist, sei eine diesbezügliche *Berechnung* durchgeführt.

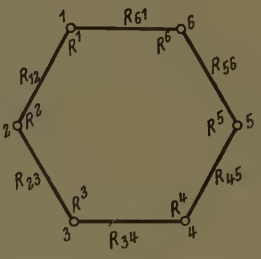


Abb. 2. Spezielle Bezeichnung der inneren Koordinaten R. (R_{ij} ... Änderung des Atomabstandes, R^i ... Änderung des Valenzwinkels).

Das Potential wird, wie beim *Cyclopentan* beschrieben[17], mit Wechselwirkungsgliedern benachbarter innerer Koordinaten angesetzt. Mit R als innerer Koordinate (vgl. Abb. 2), k_1 als Valenzkraftkonstante (dyn · cm^{-1}), k_2 als Valenzwinkelkraftkonstante (dyn · cm), k_{11} als Wechselwirkung benachbarter Valenzen (dyn · cm^{-1}), k_{22} als Wechselwirkung benachbarter Winkel (dyn · cm) und k_{12} als Wechselwirkung benachbarter Valenzen und Winkel (dyn) lautet dann der Potentialansatz:

$$
\begin{aligned}
V = {} & k_1 [(R_{12})^2 + (R_{23})^2 + (R_{34})^2 + (R_{45})^2 + (R_{56})^2 + (R_{61})^2] + \\
& + k_2 [(R^1)^2 + (R^2)^2 + (R^3)^2 + (R^4)^2 + (R^5)^2 + (R^6)^2] + \\
& + 2 k_{11} [R_{12} R_{23} + R_{23} R_{34} + R_{34} R_{45} + R_{45} R_{56} + R_{56} R_{61} + R_{61} R_{12}] + \\
& + 2 k_{22} [R^1 R^2 + R^2 R^3 + R^3 R^4 + R^4 R^5 + R^5 R^6 + R^6 R^1] + \\
& + 2 k_{12} [R_{12}(R^1 + R^2) + R_{23}(R^2 + R^3) + R_{31}(R^3 + R^4) + \\
& + R_{45}(R^4 + R^5) + R_{56}(R^5 + R^6) + R_{61}(R^6 + R^1)].
\end{aligned}
$$

Die Säkulargleichungen zur Berechnung der Normalschwingungsfrequenzen werden damit aus folgenden Matrizen gebildet[18]:

---

[16] *R. M. Badger* und *L. R. Zumwald*, J. Chem. Physics **6**, 711 (1938).

[17] *H. Voetter* und *H. Tschamler*, Mh. Chem. **83**, 835 (1952).

[18] Für die Durchführung solcher Rechnungen kann z. B. auf *H. Voetter*, „Über die Berechnung der Grundfrequenzen der Moleküle" [Abhandlungen des Dokumentationszentrums für Technik und Wirtschaft, H. 15 (Wien, 1952)] hingewiesen werden.

Rasse	$\mathfrak{G}$-Matrix		$\mathfrak{F}$-Matrix	
A_{1g}	$4/3 \cdot \mu$	$-s \cdot \mu \cdot \sin\alpha$	$k_1 + 2k_{11}$	$2k_{12}$
	$-s \cdot \mu \cdot \sin\alpha$	$11/3 \cdot s^2 \cdot \mu$	$2k_{12}$	$k_2 + 2k_{22}$
A_{1u}	$8/3 \cdot \mu$		$k_1 - 2k_{11}$	
A_{2u}	$9 \cdot s^2 \cdot \mu$		$k_2 - 2k_{22}$	
E_g	$7/3 \cdot \mu$	$-s \cdot \mu \cdot \sin\alpha$	$k_1 - k_{11}$	$1/2\,k_{12}$
	$-4s \cdot \mu \cdot \sin\alpha$	$15{,}5/3 \cdot s^2 \cdot \mu$	$2k_{12}$	$k_2 - k_{22}$
E_u	$5/3 \cdot \mu$	$-s \cdot \mu \cdot \sin\alpha$	$k_1 + k_{11}$	k_{12}
	$-3s \cdot \mu \cdot \sin\alpha$	$7{,}5/3 \cdot s^2 \cdot \mu$	$3k_{12}$	$k_2 + k_{22}$

Mit $\mu = 1/m = \frac{6{,}023}{[CH_2]} = \frac{6{,}023}{14}$, $s = \frac{1}{\text{C—C-Abstand (A)}} = \frac{1}{1{,}54}$ und $\alpha = 108°$ (Tetraederwinkel) erhält man aus $|\mathfrak{G} \cdot \mathfrak{F} - \mathfrak{E} \cdot \lambda| = 0$ die Wellenzahlen $\nu_i = 10^3 \cdot \sqrt{0{,}2815}\ \lambda_i$ (cm^{-1}).

Mit den fünf den Rassen nach bereits sicher zugeordneten Frequenzen (A_{1g}: 381 und 802 cm^{-1}; E_g: 423 und 1031 cm^{-1}; E_u: 862 cm^{-1}) lassen sich nun aus den angegebenen Gleichungen die Kraftkonstanten und Wechselwirkungsgrößen berechnen:

$$k_1 = 4{,}254 \qquad k_{11} = 0{,}191 \qquad k_{12} = 0{,}538$$
$$k_2 = 0{,}996 \qquad k_{22} = 0{,}034$$

Durch Einsetzen dieser Werte der Kraftkonstanten in die entsprechenden Gleichungen der Rassen E_u und A_{2u} berechnen sich die beiden gesuchten ultrarot-aktiven Knickfrequenzen zu 216, bzw. 653 cm^{-1}. Somit kann offenbar die beobachtete Frequenz 674 cm^{-1} (Tabelle 1) der Knickschwingung des Gerüstes der Rasse A_{2u} zugeordnet werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die oben erhaltenen Werte der Kraftkonstanten von gleicher Größe sind, wie diese bei vielen Kohlenwasserstoffen bereits gefunden wurden. Werden die obigen Werte der Kraftkonstanten in die entsprechenden Gleichungen für *Cyclopentan*[17] eingesetzt, so erhält man für die C—C-Gerüstfrequenzen des Cyclopentans 586, 881, 892 und 1084 cm^{-1}, durchaus im Einklang mit den experimentell gefundenen Werten: 589, 886, 896 und 1030 cm^{-1}. Eine derartige Zuordnung beim Cyclopentan wurde von uns bereits als die *wahrscheinlichste* angesehen[19] und erhält durch diese unabhängige Berechnung eine weitere Stütze.

2. Pentamethylenoxyd (Tabellen 2 und 8).

Die „Sesselform" des Sechserringes ist nicht nur für *Cyclohexan* sondern auch für *1,4-Dioxan* sichergestellt[20]. Es ist demnach anzunehmen

[19] *H. Tschamler* und *H. Voetter*, Mh. Chem. **83**, 1228 (1952).

[20] *D. A. Ramsay*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 562 (1947). — *F. E. Malherbe* und *H. J. Bernstein*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4408 (1952).

daß auch die Sechserringe mit nur einem Heteroatom im Ring in der „Sesselform" vorliegen. Da sich aber die Erwartungsspektren der „Sessel-" und „Wannenform" in diesem Falle (zum Unterschied von den hochsymmetrischen Molekülen Cyclohexan und 1,4-Dioxan) nur unwesentlich unterscheiden (beide Formen gehören zur Punktgruppe C_s), ist ein *Beweis* für die tatsächliche Struktur auf spektroskopischem Wege wohl nur schwer möglich. Eventuell könnten genaue Polarisationsmessungen der Pulsationsfrequenz im *Raman*effekt über diese Frage einigen Aufschluß geben.

Tabelle 8. Normalschwingungen des Gerüstes bei den verschiedenen gesättigten Sechserringen.

D_{3d}	Cyclohexan	C_s	Pentamethylenoxyd	Piperidin	N-Methylpiperidin		Methylcyclohexan		Pentamethylensulfid
					Ring	Rest	Ring	Rest	
E_u	(216)	A′ A″	252	243 299	— 293		186 303		196 252
A_{1g}	381	A′	396	400	371	A″ 432	336	A″ 403	348
E_g	423	A′ A″	430 454	440	462 511	A′ 570	446 517	A′ 543	400
A_{2u}	674	A′	—	—	651		612		509
A_{1g}	802	A′	813	817	774	A′ 860	772	A′ 844	659
E_u	862	A′ A″	874	858 937	860 965		871 972		692 816
E_g	1031	A′ A″	1007 1041	1034 1050	997 1036		1005 1057		903 1014
A_{1u}	verb.	A″	1093	1117	1099		1034		965

Da für *Pentamethylenoxyd* keine Polarisationsmessungen der Ramanfrequenzen vorliegen, muß die Zuordnung auf Grund der Frequenzlagen und -intensitäten allein versucht werden. Wegen der ähnlichen Massen von (CH_2) und (O) und der ähnlichen Größe des C—C—C- bzw. C—O—C-Winkels ist zu erwarten, daß die im *Cyclohexan* entarteten Normalschwingungen im Spektrum des *Pentamethylenoxyds* nur geringe Aufspaltung zeigen.

Die Zuordnung der Frequenzen der Tabelle 2 im Bereich der Knickschwingungen ist einfach und aus Tabelle 8 ersichtlich. Die Aufspaltung der Frequenz 423 cm^{-1} beim *Cyclohexan* ist beim *Pentamethylenoxyd*

tatsächlich gering (siehe Tabelle 8). Eine der ultrarot-aktiven Frequenz 674 cm^{-1} beim *Cyclohexan* analoge Raman- und ultrarot-aktive Frequenz im Spektrum des *Pentamethylenoxyds* ist nicht auffindbar. Da diese Frequenz nur mit geringer Intensität zu erwarten ist und ganz am Rand des Meßbereiches eines Spektrometers mit NaCl-Prisma liegen sollte. wurde sie offenbar nicht beobachtet. Es soll jedoch bemerkt werden. daß beim *1,4-Dioxan* eine starke ultrarot-aktive Bande bei 610 cm^{-1}. die der fraglichen Normalschwingung zuzuordnen ist, gefunden wurde[20] (*M.* und *B.*). In der gleichen Arbeit wurden auch mit Hilfe eines KRS-5-Prismas die niedrigsten Knickfrequenzen von *1,4-Dioxan* bei 273 und 283 cm^{-1} im Ultrarotspektrum eindeutig festgestellt.

Die Zuordnung der Frequenz 813 cm^{-1} als raman- und ultrarot-aktive Pulsationsschwingung ist eindeutig.

An Stelle der ultrarot-aktiven Frequenz 862 cm^{-1} beim *Cyclohexan* sind im *Pentamethylenoxyd* zwei ultrarot- und Raman-aktive Frequenzen zu erwarten. Experimentell findet man nur eine starke ultrarot-aktive Frequenz bei 874 cm^{-1}, ein Ergebnis, das unter Umständen auf die höher symmetrische „Sesselform" hinweist. Die starken Ramanfrequenzen bei 1007 und 1041 cm^{-1} (beide auch ultrarot-aktiv) sind als weitere Gerüstschwingungen anzunehmen. Die höchste Gerüstdehnfrequenz ist beim *Pentamethylenoxyd* als gesättigtem Äther zwischen 1080 und 1120 cm^{-1} (antisymmetrische C—O—C-Dehnfrequenz bei gesättigten Kettenmolekülen) stark im Ultrarot- und schwach im Ramanspektrum zu erwarten[21], so daß die Zuordnung der Frequenz 1093 cm^{-1} gegeben erscheint. Diese Zuordnung ist im wesentlichen die gleiche. wie sie auch *St. C. Burket* und *R. M. Badger*[7] angeben, wobei von diesen Autoren für *Pentamethylenoxyd* Pseudosymmetrie D_{3d} angenommen wird.

3. Piperidin (Tabellen 3 und 8).

Die Zuordnung wird durch das Vorliegen von Polarisationsmessungen der *Raman*linien erleichtert.

Die Gerüstknickfrequenzen lassen sich zwanglos in Analogie zum *Cyclohexan* und *Pentamethylenoxyd* einreihen, wenn man die als breit vermerkte Ramanlinie bei 440 cm^{-1} als nicht aufgespalten annimmt. Die in der Gegend von 650 cm^{-1} zu erwartende Frequenz ist wohl aus gleichen Gründen wie beim *Pentamethylenoxyd* nicht beobachtet worden.

Die Zuordnung der Pulsationsfrequenz unterliegt keinem Zweifel (817 cm^{-1}).

Von den fünf restlichen Ringfrequenzen sollten alle ultrarot-aktiv und im Ramanspektrum drei depolarisiert (Rasse A'') und zwei polarisiert (Rasse A') sein. Die beiden polarisierten Ramanfrequenzen liegen bei

[21] *H. Tschamler* und *R. Leutner*, Mh. Chem. **83**, 1502 (1952).

858 und 1034 cm^{-1} und sind beide auch ultrarot-aktiv. Von den drei depolarisierten Ramanlinien tritt offenbar nur eine bei 1050 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv) auf. Die höchste Ringschwingung ist eindeutig die starke Ultrarotfrequenz 1117 cm^{-1}. Für die noch fehlende fünfte Frequenz wird die ultrarote bei 937 cm^{-1} angenommen.

4. N-Methylpiperidin (Tabellen 4 und 8).

Durch das C-Atom der CH_3-Gruppe wird die Zahl der Gerüstfrequenzen um drei vermehrt. Über den Zusammenhang dieser drei zusätzlichen Frequenzen mit den Spektrallinien von *Trimethylamin* kann auf eine frühere Arbeit[1] verwiesen werden.

Auch beim *N-Methylpiperidin* ist eine Zuordnung der experimentell bestimmten Frequenzen zu den Gerüstknickschwingungen ohne große Schwierigkeit möglich. Infolge der starken Störung der symmetrischen Form des Sechserringes durch die CH_3-Substitution tritt die bei den vorhin behandelten Substanzen fehlende höchste Knickschwingung diesmal im Ramaneffekt bei 651 cm^{-1} auf.

Die beiden erwarteten hochsymmetrischen Schwingungen sind als stärkste Ramanlinien bei 774 und 860 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv) kenntlich.

Die Einordnung der anderen Frequenzen ist im Einklang mit den bereits besprochenen Spektren ohne weiteres möglich. Die starke Ramanfrequenz bei 1036 cm^{-1} ist außerordentlich diffus und beinhaltet sicher mehrere Normalschwingungen. Höchstwahrscheinlich ist auch die im Ultrarot bei 997 cm^{-1} erscheinende Ringfrequenz darin noch enthalten, so daß diese also auch raman-aktiv wäre, wie aus Analogie zum *Pentamethylenoxyd* und *Piperidin* zu erwarten ist. Die Frequenz 860 cm^{-1} wurde bei der Zuordnung in Tabelle 8 zweimal verwendet. Bei dem sehr ähnlich gebauten Molekül *Methylcyclohexan* sind diese Frequenzen getrennt und liegen bei 844 und 871 cm^{-1}.

5. Methylcyclohexan (Tabellen 5 und 8).

Im Anschluß an die bereits besprochenen Zuordnungen, insbesondere des *N-Methylpiperidins*, ergibt sich die Frequenzzuordnung für *Methylcyclohexan* von selbst.

Die Ringschwingung bei 1034 cm^{-1} ist hier nicht mehr die stärkste Ultrarotfrequenz, da kein Heteroatom im Ring vorhanden ist.

6. Pentamethylensulfid (Tabellen 6 und 8).

Wie schon beim *Tetrahydrothiophen* im Vergleich zu den anderen Fünferringen gezeigt wurde[1], verschieben sich wegen der wesentlich größeren Masse (S) gegenüber (CH_2) gewisse Frequenzen gegen kleinere Wellenzahlen. Ferner ist infolge der großen Masse des S-Atoms und des wesentlich kleineren Valenzwinkels (C—S—C) die Symmetrie des Sechserringes stark gestört und es treten deshalb auch nahezu alle Linien gleichzeitig im Ramaneffekt und im Ultrarotspektrum auf. Insbesondere

gilt dies für die Frequenz 509 cm^{-1}, die der höchsten Knickschwingung entspricht und die beim Oxyd und Imid nicht zu beobachten war. Die übrigen Knickschwingungen des Ringes lassen sich sinngemäß an die Zuordnungen der anderen gesättigten Sechserringe anschließen.

Die Pulsationsfrequenz ist wieder die intensivste Ramanlinie und liegt bei 659 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv).

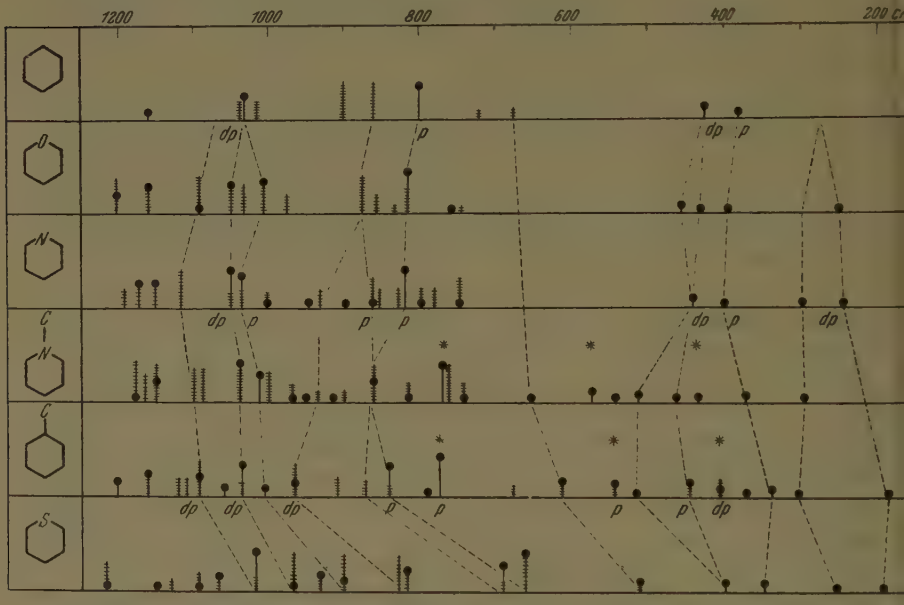


Abb. 3. Die Gerüstfrequenzen der Sechserringe. (| Ramanfrequenz, ‡ Ultrarotfrequenz; die Höhe gibt die Intensität an. Die mit einem Stern versehenen Linien sind Gerüstfrequenzen, die vom C-Atom der CH_3-Gruppe verursacht sind.)

Die höchste Dehnfrequenz ist wohl sicher die an ihrer Stärke kenntliche Ramanfrequenz 1014 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv). Die der antisymmetrischen C—S—C-Dehnfrequenz in Kettenmolekülen entsprechende Ringschwingung beim *Pentamethylensulfid* ist wohl auch hier die stärkste Ultrarotbande, aber wegen der starken Verschiebung nach niederen Wellenzahlen jetzt nicht mehr die höchste Ringschwingung. Diese Unterscheidung ist aber an sich nicht von grundsätzlicher Bedeutung, da beide Schwingungen derselben Rasse A'' angehören. Die Zuordnung der restlichen Gerüstfrequenzen zu 692, 816 und 903 cm^{-1} erscheint zuletzt gegeben. —

Allgemein ist zu sagen, daß eine Frequenz, die im *Cyclohexan* nur *Raman*-aktiv ist, bei den anderen Sechserringen stark *Raman*- und nur

schwach (oder auch gar nicht) *ultrarot*-aktiv ist, bzw. daß nur *ultrarot*-aktive Frequenzen des *Cyclohexans* in den anderen Fällen stark *ultrarot*- und schwach *Raman*-aktiv werden (siehe Abb. 3).

B. Die H—C—C-Knickschwingungen.

Zu diesen Normalschwingungen gehören die „rocking"- (800 bis 1150 cm^{-1}), „twisting"- (1050 bis 1250 cm^{-1}) und „wagging"-Frequenzen (1150 bis 1380 cm^{-1}). Jede CH_2-Gruppe liefert abzählungsmäßig je eine Frequenz der oben angegebenen Schwingungsformen, demnach insgesamt 18 für Cyclohexan und 15 für die übrigen hier diskutierten Sechserringe.

Beim *Piperidin* treten im betrachteten Spektralbereich zusätzlich 2 H—N—C-Knickfrequenzen, beim *N-Methylpiperidin* und *Methylcyclohexan* zusätzlich je 2 H—N—C- bzw. H—C—C-Frequenzen der CH_3-Gruppe auf.

Wenn auch eine *strenge* Unterscheidung in „rocking"-, „twisting"- und „wagging"-Bewegungen besonders bei Molekülen mit niederer Symmetrie nicht möglich ist, bleibt diese Einteilung jedoch aus systematischen Gründen für die versuchten Zuordnungen in Tabelle 9 beibehalten.

1. Cyclohexan (Tabellen 1 und 9).

Wegen der hohen Symmetrie dieses Moleküls ist die Anzahl der aktiven H—C—C-Knickfrequenzen stark vermindert, was die Zuordnung sehr erleichtert. Nach Tabelle 6 ist von den H—C—C-Knickfrequenzen nur eine einzige *polarisierte* Ramanlinie („rocking"-) zu erwarten; sie ist eindeutig die Frequenz 1161 cm^{-1}. Ferner sind je eine *depolarisierte* Raman-aktive „rocking"-, „twisting"- und „wagging"-Frequenz der Rasse E_g zu erwarten; diesen kann man die Ramanlinien bei 1270 („twisting") und 1351 cm^{-1} („wagging") zuordnen. Die fehlende Raman-aktive „rocking"-Frequenz ist, da keine weiteren Ramanlinien vorhanden sind, verdeckt oder bisher nicht gefunden worden.

Von den H—C—C-Knickschwingungen ist im Ultrarotspektrum nur die „rocking"-Frequenz der Rasse A_{2u} (im Gasspektrum des *Cyclohexans* mit der Bandenform einer „Parallelbande") zu erwarten. Nach dem experimentellen Ergebnis von *R. S. Rasmussen*[15] ist die Frequenz 901 cm^{-1} die einzige in dem in Frage kommenden Spektralbereich, die der Bandenform nach eine „Parallelschwingung" darstellt. Den drei ultrarot-aktiven H—C—C-Knickschwingungen (je eine „rocking", „twisting" und „wagging") der Rasse E_u werden die Frequenzen 1015, 1039 und 1259 cm^{-1} zugeordnet, bewiesen durch ihre Bandenform („Senkrechtschwingungen") im Gasspektrum des *Cyclohexans*[15].

Tabelle 9. Die H—C -C-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen de gesättigten Sechserringe.

Schwingungsform	D_{3d}	Cyclohexan	C_s	Pentamethylenoxyd	Piperidin	N-Methylpiperidin	Methylcyclohexan	Pentamethylensulfid
„rocking"	A_{2u}	901	A″	756	754	741	788	—
			A′		782			—
	E_g	verdeckt	A″	835	791	827	814	826
	E_u	1015	A′	855	855		834	
	A_{1g}	1161	A′	971	948	937	908	933
„twisting"	E_u	1039	A″	1033	1006	1087	1092	1064
			A′				1107	
	A_{1u}	verb.	A″	1153	1146	1145	1118	1092
	A_{2g}	verb.	A′	1199	1163	1170	1168	1128
	E_g	1270	A″		1193	1218	1207	1143
„wagging"	E_u	1259	A″	1263	1263	1261	1248	1219
			A′	1277	1283	1282	1266	1240
	A_{1u}	verb.	A′	1296	1323	1291	1307	1264
	E_g	1351	A″	1352	1340	1351	1343	1306
	A_{2g}	verb.	A″	1385	1384	1380	1373	1342

	H—N—C	H_3—C—N	H_3—C—C
A′	827	1016	(1034)
A″	898	1163	1144

2. Pentamethylenoxyd (Tabellen 2 und 9).

Gegenüber der niedersten „rocking"-Frequenz 901 cm^{-1} beim *Cyclohexan* ist diese beim *Pentamethylenoxyd* offenbar bis etwa 756 cm^{-1} verschoben, eine Erscheinung, die sich auch bei allen anderen betrachteten Sechserringen zeigt. Eine derartige Frequenzlage als untere Grenze der „rocking"-Frequenzen für CH_2-Gruppen, ja sogar eine noch etwas niedrigere, wurde auch bei den n-Paraffinen eindeutig festgestellt (wird demnächst veröffentlicht).

Betrachtet man das *Molekülmodell* des Cyclohexans mit der Symmetrie D_{3d} („Sesselform"), dann stehen drei H-Atome der CH_2-Gruppen der

Kohlenstoffatome 1, 3 und 5 senkrecht aus der Hauptebene des C—C-Gerüstes bzw. 3 H-Atome der CH_2-Gruppen der Kohlenstoffatome 2, 4 und 6 senkrecht in entgegengesetzter Richtung. Diese Konstellation führt bei der „rocking"-Bewegung zu einer *starken Annäherung* von je drei H-Atomen, und es ist verständlich, daß dadurch die „rocking"-Frequenzen der CH_2-Gruppen gegenüber denen in einer Kette bzw. einem Ring mit Heteroatom oder Substitution verschoben sind.

Da einige Frequenzen weniger beobachtet wurden, als die Abzählung fordert, muß angenommen werden, daß einige Normalschwingungen zufällig entarten bzw. die Symmetriestörung noch nicht so stark ist, daß in allen Fällen Aufspaltung eintritt. Die vorgeschlagene Zuordnung ist aus Tabelle 9 ersichtlich.

Tabelle 10. Die beobachteten H—C—H-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclohexan	1451 1461	1452
Pentamethylenoxyd	1436 1455	1437 1457
Piperidin	1440 (b)	1448 1472
N-Methylpiperidin	1380 1436 1471	1385 1445 1467
Methylcyclohexan	1449 1460	1373 1449
Pentamethylensulfid	1425 1443	1425 1439

3. Piperidin, N-Methylpiperidin, Methylcyclohexan, Pentamethylensulfid (Tabellen 3, 4, 5, 6 und 9).

Die Zuordnung der H—C—C-Knickschwingungen der CH_2-Gruppen kann weitgehend analog dem *Pentamethylenoxyd* durchgeführt werden, wobei die entsprechenden Frequenzen beim *Pentamethylensulfid* durchwegs etwas gegen kleinere Wellenzahlen verschoben sind.

Die höchste „wagging"-Frequenz tritt in den Spektren von *Pentamethylenoxyd, Piperidin und Pentamethylensulfid* nur schwach, hingegen im *N-Methylpiperidin* und *Methylcyclohexan* sehr stark auf, was auf die Überlagerung durch die symmetrische H—C—H-Knickfrequenz der CH_3-Gruppe zurückzuführen ist.

C. Die H—C—H-Knickschwingungen.

Jede CH_2-Gruppe liefert eine H—C—H-Knickfrequenz. Diese Normalschwingungen sind aber in der Regel so lagekonstant (um 1450 cm^{-1}), daß durch zufällige Entartungen stets viel weniger Frequenzen

beobachtet werden, als nach der Abzählung zu erwarten sind. Außerdem liefert jede CH_3-Gruppe zwei Normalschwingungen (antisymmetrische H—C—H-Knickfrequenzen) derselben Frequenzlage. Diese von den H—C—H-Knickschwingungen der CH_2- und CH_3-Gruppen herrührenden Frequenzen können kaum unterschieden werden.

Tabelle 11. Die beobachteten C—H-Dehnfrequenzen der gesättigten Sechserringe.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclohexan	2852 2888 2905 2930	2800 2857 2915
Pentamethylenoxyd	2847 2928 2955	2843 2942
Piperidin	2730 2803 2852 2890 2934 3030 3114	2726 2802 2857 2934
N-Methylpiperidin	2876 2950	2665 2701 2739 2777 2841 2941
Methylcyclohexan	2859 2929	2850 2917
Pentamethylensulfid	2857 2895 2958	2857 2923

Die symmetrische H—C—H-Knickschwingung der CH_3-Gruppe hingegen liegt für gewöhnlich um 1375 cm^{-1} und tritt beim *N-Methylpiperidin* bzw. *Methylcyclohexan* im Ultrarotspektrum bei 1385 bzw. 1373 cm^{-1} auf.

In Tabelle 10 sind die beobachteten H—C—H-Knickschwingungsfrequenzen der untersuchten Sechserringe zusammengestellt.

D. Die C—H-Dehnfrequenzen.

Diese Normalschwingungen liegen bei allen gesättigten Kohlenwasserstoffen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} und sind sehr intensive Frequenzen im Raman- und Ultrarotspektrum. Die Abzählung fordert für jedes H-Atom eine solche C—H-Frequenz, tatsächlich werden aber durch zufällige Entartungen wesentlich weniger beobachtet. Eine Zusammenstellung der bei den untersuchten Sechserringen beobachteten C—H- Dehnfrequenzen bringt Tabelle 11.

Beim *Piperidin* wurden verhältnismäßig starke Frequenzen bei 2730 (Raman- und ultrarot-aktiv) und 3114 cm^{-1} (Raman-aktiv) gefunden. Die Zugehörigkeit zu den C—H-Dehnfrequenzen ist nicht sicher.

Die N—H-Dehnfrequenz der Imingruppe im *Piperidin* liegt im Ramanspektrum bei 3339 cm^{-1} und im Ultrarotspektrum bei 3280 cm^{-1}. Eine ähnliche Diskrepanz der Lage der Iminfrequenz zwischen Raman-

Tabelle 12. Zuordnung der restlichen beobachteten Frequenzen bei den gesättigten Sechserringen zu Oberton- und Kombinationsschwingungen.

Substanz	Beobachtet		Zuordnung	Aktive Rasse
	Raman	Ultrarot		
Cyclohexan		527	901 — 381 = 520	A_{2u}
		722	1161 — 423 = 738	E_u
		1342	423 + 901 = 1324	E_u
		1511	2852 — 1351 = 1501	E_u
		1577	2857 — 1270 = 1587	E_u
		1652	381 + 1259 = 1640	E_u
			802 + 862 = 1664	E_u
		1698	674 + 1031 = 1705	E_u
			802 + 901 = 1703	A_{2u}
		1772	2800 — 1031 = 1769	E_u
		1992	862 + 1161 = 2023	E_u
		2410	1161 + 1259 = 2420	E_u
	2607		1161 + 1451 = 2612	A_{1g}
		2610	1259 + 1351 = 2610	E_u
			1161 + 1452 = 2613	E_u
	2632		1270 + 1351 = 2621	A_{1g}
	2698		2 × 1351 = 2702	A_{1g}
			1259 + 1451 = 2710	F_g
		2701	1259 + 1452 = 2711	E_u
Pentamethylenoxyd		2758	2 × 1385 = 2770	
Piperidin		1544	440 + 1117 = 1557	
		1717	827 + 898 = 1725	
			2 × 860 = 1720	
		1898	860 + 1034 = 1894	
	2662		1283 + 1384 = 2667	
			1323 + 1340 = 2663	
N-Methylpiperidin	543		293 + (250) = 550	
		900	432 + 462 = 894	
	917		2 × 462 = 924	
	1321		462 + 860 = 1322	
		1582	432 + 1149 = 1581	
		1686	651 + 1036 = 1687	
		2625	1149 + 1467 = 2616	
			1167 + 1445 = 2612	

(Fortsetzung der Tabelle 12.)

Substanz	Beobachtet		Zuordnung	Aktive Rasse
	Raman	Ultrarot		
	372		2 × 186 = 372	
	426		1207 — 772 = 435	
			1266 — 844 = 422	
		673	2 × 336 = 672	
		851	303 + 543 = 846	
			403 + 446 = 849	
		891	2 × 446 = 892	
		925	303 + 612 = 915	
			403 + 517 = 920	
Methylcyclohexan		1144	303 + 844 = 1147	
			543 + 612 = 1155	
		1281	446 + 844 = 1290	
			517 + 772 = 1289	
	1358		517 + 844 = 1361	
		2100 bis 2200	2 > 1092 = 2184	
		2583	1207 + 1373 = 2580	
		2652	1210 + 1449 = 2659	
			1273 + 1373 = 2646	
		905	400 + 509 = 909	
Pentamethylensulfid		1312	2 × 660 = 1320	
		2667	1219 + 1443 = 2662	

effekt und Ultrarotspektrum ist auch beim *Pyrrolidin* beobachtet worden[1].

Wie im *N-Methylpyrrolidin*[1] werden auch im *N-Methylpiperidin* auffallend starke Linien bei für C—H-Dehnfrequenzen außergewöhnlich niedrigen Wellenzahlen (2665, 2701, 2739 und 2777 cm^{-1}) beobachtet, ohne daß man ihr Auftreten erklären und begründen kann.

E. Oberton- und Kombinationsschwingungen.

Eine Deutung der noch nicht zugeordneten Frequenzen (vgl. Tabellen 1 bis 6) kann mit Hilfe von Obertönen oder Kombinationen versucht werden. Solche Frequenzen treten im Ultrarotspektrum fast immer, im Ramanspektrum selten auf. Da die ultrarot-aktiven Obertöne oder Kombinationsschwingungen meistens nur geringe Intensität aufweisen, sind die Angaben über ihre Frequenzlagen stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet Eine Zusammenstellung der restlichen Frequenzen als *erste Obertöne* oder *Kombinationen zweier aktiver Normalschwingungen* findet sich in Tabelle 12.

Sämtliche bekannte Frequenzen können hiermit gedeutet werden. ur beim *Cyclohexan* konnten nicht alle Frequenzen unter der Annahme es Vorliegens von ersten Obertönen oder nur Zweierkombinationen entifiziert werden (Raman: 2666 und 2871 cm^{-1}; Ultrarot: 1367 und 667 cm^{-1}) und es ist anzunehmen, daß diese Frequenzen entweder Obertöne oder Kombinationen von verbotenen Normalschwingungen der b) Obertöne oder Kombinationen von erlaubten und verbotenen ormalschwingungen oder schließlich c) höhere Kombinationen sind.

Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge.

Von

H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.

Nach Darlegung der wichtigsten Grundlagen werden zunächst Messungen der Trennwirkung einer Desorptionsmethodik an Aktivkohle mitgeteilt, die bei den binären Mischungen N_2—CO, N_2—CH_4, CH_4—CO, C_2H_4—CO_2 zu ihrer analytischen Trennung ausreicht. Bei den Gemischen N_2—O_2, O_2—Ar, N_2—Ar ist eine analytische Trennung nicht möglich; die Gründe hierfür werden am letztgenannten System näher untersucht.

1. Die Verwendung von Adsorptionsvorgängen zur Trennung gas förmiger Stoffe ist sowohl für die Analyse als auch für die Technik vo Bedeutung. Vor allem in den Arbeiten von *K. Peters*[1] und Mitarbeiter wurden die Grundlagen für eine exakte Gasanalysenmethode nach der Desorptionsverfahren gelegt. Später haben sich auch andere damit be schäftigt: *P. Harteck* und Mitarbeiter[2], *G. Damköhler*[3], *A. Eucken* un *Knick*[4], *P. Schuftan*[5], *E. Ferber* und *H. Luther*[6], *R. Henjes*[7], und *E. Creme* und Mitarbeiter[8]. Die verschiedenen Verfahren weichen unter Um ständen in ihren Einzelheiten erheblich von einander ab. Insbesondere di

[1] *K. Peters* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 1 (1930 **180**, 44 (1937); Angew. Chem. **50**, 40 (1937); **43**, 608 (1939); Brennstoffchem **18**, 41 (1937).

[2] *R. Edse* und *P. Harteck*, Angew. Chem. **52**, 33 (1939); **53**, 210 (1940). - *P. Harteck* und *A. Suhr*, ebenda **56**, 120 (1943).

[3] *G. Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 130 (1934).

[4] *A. Eucken* und *H. Knick*, Brennstoffchem. **17**, 241 (1936).

[5] *P. Schuftan*, Die Gasanalyse in der Technik. Leipzig 1931.

[6] *E. Ferber* und *H. Luther*, Angew. Chem. **53**, 31 (1940).

[7] *R. Henjes*, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **1938**, 1079, 1082.

[8] *E. Cremer* und *F. Prior*, Z. Elektrochem. **55**, 1, 66 (1951).

romatographischen Verfahren unterscheiden sich sehr wesentlich von en reinen Desorptions- oder Adsorptionsverfahren. Der Vorteil der orptionsverfahren liegt vor allem darin, daß mittels einer relativ einchen Versuchsanordnung außerordentlich scharfe Trennungen erzielt erden können, wie dies mit anderen Methoden (z. B. fraktionierter estillation) nicht möglich ist.

Die technische Anwendung der Sorptionsmittel auf Gase und Dämpfe streckte sich ursprünglich hauptsächlich auf die Rückgewinnung von ösungsmitteln oder die Benzolgewinnung aus dem Leuchtgas. In euerer Zeit ist man aber auch bemüht, Adsorptionsmethoden gerade ort anzuwenden, wo ihr Hauptvorteil liegt, nämlich bei der *Feintrennung* on Kohlenwasserstoffen; also zur Trennung von Stoffen mit sehr ähnchen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Die Theorie des Adsorptionsgleichgewichtes reiner Gase ist schon sehr ngehend behandelt und es ist viel Mühe aufgewendet worden zur Auellung der Gleichung einer Adsorptionsisotherme, die mit den experientellen Ergebnissen möglichst weitgehend übereinstimmt. Die Theorie r *Mischadsorption* ist schwierig und kann bisher überhaupt nur für den ll einer monomolekularen Bedeckung exakt behandelt werden[9]. Für e Praxis der Stofftrennung ist aber eine genaue mathematische Abtung der Adsorptionsisotherme von geringerer Bedeutung, als einige folgenden erörterte Zusammenhänge.

2. Das Adsorptionsgleichgewicht unterscheidet sich vom Dampfdruckeichgewicht vor allem durch eine zusätzliche Variable, die *Gasbeladung*, h. das Mengenverhältnis Adsorbens : Adsorbat. Zu seiner vollständigen rstellung ist daher ein dreidimensionales Koordinatensystem notwendig, t den Koordinatenachsen: Druck, Temperatur und Gasbeladung. Sohl die Desorption als auch die Adsorption ist für die Gastrennung verndet worden. Der erstere Vorgang hat hierfür die größere Bedeutung. Die sorption erzielt man nun durch Abpumpen des Gases, entweder bei eichzeitiger Temperaturerhöhung oder aber bei konstanter Temperatur, dem man das Adsorbat auf eine immer kleinere Menge des Adsorbens sammendrängt, also durch Änderung der Gasbeladung. Letztere thode, bei der meist noch eine Rektifikationswirkung auftritt, läßt h in der Weise ausführen, daß man das Adsorbens in ein U-Rohr füllt, hlt, mit Gas belädt und dann die gekühlte Zone durch Senken des ühlgefäßes verkleinert.

Durch das Einhalten gewisser Bedingungen bei diesem Verfahren nn man eine sehr starke Rektifikationswirkung erzielen: hierzu muß tens das U-Rohr möglichst *lang* und *dünn* sein, zweitens darf nur er Schenkel mit Adsorbens gefüllt sein, in dem das Gas *zuströmt* und

[9] *G. Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 58 (1933).

drittens soll die Menge des Adsorbens ein *Mehrfaches* dessen betragen das zur Adsorption des gesamten Gases notwendig ist. Das Adsorbat das sich zuerst nur in den obersten Schichten des Adsorbens befindet wird bei Verschieben der gekühlten Zone durch die ganze Säule hindurch getrieben und wir erreichen dadurch eine Art Gegenstrom von Adsorbens und immer wieder desorbierendem Gas ohne eigentlich bewegtes Adsorbens. Abb. 1 soll diesen Vorgang veranschaulichen.

Der Umstand, daß wir in der Adsorbatzone ein Druckgefälle haben spielt für unsere weiteren Betrachtungen keine wesentliche Rolle und soll daher weiterhin unberücksichtigt bleiben. Der in Deutschland für das technische Verfahren verwendete Ausdruck „Rektisorption" könnte auf alle Prozesse angewendet werden, bei denen Sorptions- und Rektifikationsvorgang vereint sind. Das analoge Verfahren bei konstanter Temperatur im U-Rohr, mit Verkleinerung der gekühlten Adsorbensmenge, das allerdings nicht frei von Kolonnenwirkung ist, wollen wir als isotherme Desorption bezeichnen. Oft wird auch der Ausdruck „Verdrängungsverfahren" angewendet. Daß gerade in diesem Fall eine Gleichgewichtseinstellung oder ein Rektifikationsvorgang als „Verdrängung" bezeichnet wird, ist nicht ganz einzusehen. Jedenfalls ist die Verdrängung nicht das Wesentliche, da ohne eine Kolonnenwirkung die Verdrängung nur sehr unvollständig vor sich geht. So wurde gefunden (am Beispiel der beiden Gase Kohlenoxyd und Methan), daß ein zuerst adsorbiertes Gas von einem später hinzukommenden leichter adsorbierbaren Gas nicht vollständig oder nur langsam verdrängt wird. Ebenso zeigt *Harteck*[2] am Beispiel der Xenonisotope daß das zuerst adsorbierte Isotop auch zuletzt desorbiert, obwohl eine bevorzugte Adsorption eines Isotops sonst nicht nachgewiesen werden kann.

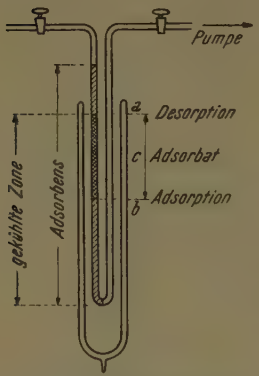


Abb. 1. Anordnung zur analytischen Trennung von Gasen durch Desorption mit Rektifikationswirkung.

Die Trennwirkung einer Adsorbenssäule wird durch Diffusion der Gase in der Längsrichtung nicht beeinträchtigt. Es konnte auch bei kleinsten Strömungsgeschwindigkeiten kein derartiger Effekt festgestellt werden. Es sei im Gegenteil darauf hingewiesen, daß es gar nicht leicht ist, verschiedene Gase, die man nacheinander in eine 15 mm weite Bürette einfüllt, gleichmäßig zu mischen, ohne die Bürette zu schütteln; so langsam geht auch in weiten Röhren die Längsdiffusion vor sich.

Bei dem oben geschilderten Verfahren ordnen sich die Bestandteile eines mehrkomponentigen Gemisches wie in einem Chromatogramm. Es besteht aber ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Gaschromatographie[8], bei der ein *Spülgas* verwendet wird.

3. Die Theorie der Desorption binärer Gasgemische.

a) *Ohne Rektifikationswirkung.* Der Trenn- oder Separationsfaktor α ist ein Maß für die Anreicherung eines Bestandteiles in der Gasphase, wenn Gasphase und adsorbierte Phase im Gleichgewicht stehen. *Harteck* definiert ihn wie folgt:

$$\alpha = \frac{x_a'/x_b'}{x_a/x_b}.$$

Hierin bedeuten x_a und x_b die Molenbrüche der Stoffe a und b in der adsorbierten Phase, x_a' und x_b' die Molenbrüche in der Gasphase. Pumpt man das desorbierende Gemisch laufend ab und nimmt man an, daß α für jede Zusammensetzung konstant ist, so kann man die Zusammensetzung des desorbierenden Gases wie folgt berechnen:

Trägt man den Molenbruch des Stoffes a im desorbierenden Gas gegen die desorbierte Gasmenge graphisch auf, so erhält man bei einem 50%igen Ausgangsgemisch und einem Trennfaktor $\alpha = 10$ die Kurve Abb. 2. Ihre Gleichung in Parameterdarstellung lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\text{Abszisse: } u = 100 \cdot (1 - x_b - x_b^{\alpha} \cdot K), \\ &\text{Ordinate: } v = x_a' = \frac{\alpha \cdot K x_b^{\alpha}}{x_b + K \cdot x_b^{\alpha}}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$\frac{dx_a}{dx_b} = \alpha \cdot \frac{x_a}{x_b},$$

$$\frac{d\ln x_a}{d\ln x_b} = \lambda,$$

$$x_a = K \cdot x_b^{\lambda}, \quad (1)$$

$$\frac{x_a'}{x_b'} = \alpha \cdot \frac{x_a}{x_b},$$

$$\frac{x_a'}{1 - x_a'} = \alpha \cdot \frac{x_a}{1 - x_a}.$$

Man beachte die unsymmetrische Form der Kurve. Bei größerem λ wird die Kurve steiler und nähert sich der 50%-Linie. Der Wert von α ist allerdings im allgemeinen nicht konstant, sondern eine Funktion der Gasbeladung und des Mengenverhältnisses der beiden Komponenten.

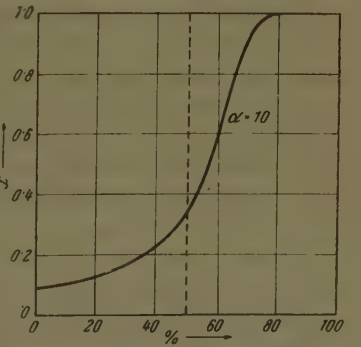


Abb. 2. Theoretische Trennkurve für Desorption ohne Rektifikationswirkung bei einem Trennfaktor $\alpha = 10$.

b) *Desorption binärer Gasgemische mit Rektifikationswirkung.* Das System Gasphase—Adsorbat ist zweiphasig und kann mit dem System Dampf—Flüssigkeit verglichen werden. Die unter a besprochene Methode wäre dann mit einer einfachen Destillation zu vergleichen. Man kann nun auch beim System Adsorbat—Gas die Trennwirkung durch mehrmalige Desorption und Adsorption verstärken (Multiplikationsprinzip). Wie dies laboratoriumsmäßig durchzuführen ist, wurde unter 2 beschrieben. Eine bestimmte Schichthöhe des Adsorbens entspricht dann einem theoretischen Boden einer Rektifikationskolonne. Die Höhe des theoretischen Bodens ist natürlich von Strö-

mungsgeschwindigkeit usw. abhängig. Unter der Annahme, daß der Trennfaktor über den ganzen Bereich konstant ist, wird das anfängliche Verhältnis der Molenbrüche der beiden Komponenten $x_a : x_b$ nach dem $n$ten Boden den Wert $(x_a : x_b) \cdot \alpha^n$ erreichen. Es wird sich also in der Adsorptionszone eine Verteilung der Komponenten nach folgender Gleichung ergeben:

$$(x_a : x_b)_n = (x_a : x_b)_0 \cdot \alpha^n. \qquad (3)$$

Abb. 3 zeigt die graphische Darstellung der Funktion. Wie man sieht, bedeutet dies schon für wenige Böden bei verhältnismäßig niedrigem Trennfaktor eine weitgehende Trennung der beiden Komponenten. Die Kurve ist außerdem symmetrisch, was für analytische Zwecke einen Vorteil bietet. Die Zahlenwerte der Abb. 3 sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

Zahl der theor. Böden	x_a für $\alpha = 2$	x_a für $\alpha = 5$
1	0,666	0,833
2	0,800	0,962
3	0,888	0,992
4	0,941	0,998
5	0,969	0,999
6	0,984	0,999

c) *Die Entwicklung der unter b besprochenen Trennkurve.* Zu diesem Zweck teilen wir die Adsorbenssäule in gleiche Schichten entsprechend je einem theoretischen Boden. Die Zone a bis b (Abb. 1) sei gleichmäßig mit einem Gasgemisch beladen. Wird nun das Adsorbat (durch ein Temperaturgefälle) in Bewegung gebracht, so tritt eine Trennung zunächst nur an den Stellen a und b ein im Gegensatz zu einer Stelle c in der Mitte der Zone. Hat das Adsorbat die Zusammensetzung $x_a : x_b$ und die damit im Gleichgewicht stehende Gasphase die Zusammensetzung $x_a' : x_b' = (x_a : x_b) \cdot \alpha$, so wird nach einem theoretischen Boden die Zusammensetzung des Adsorbates gleich sein $(x_a : x_b) \cdot \alpha$, nach zwei theoretischen Böden $(x_a : x_b) \cdot \alpha^2$ usw. Ebenso wird die Trennung am Ende der Säule erfolgen, nur mit dem Faktor $1/\alpha$, $1/\alpha^2$ usw. In der Mitte der Zone, bei c, wird die Gasphase der Zusammensetzung $(x_a : x_b) \cdot \alpha$ nach Zurücklegung einer Strecke entsprechend einem theoretischen Boden mit einem Adsorbat zusammentreffen, mit dem sie ohnehin schon im Gleichgewicht steht. (Vorausgesetzt, daß α von der Zusammensetzung unabhängig ist.) Dies wird so lange der Fall sein, bis von den beiden Enden der Adsorbatzone her die Trennung fortschreitet. Bei geringer Bodenzahl oder bei verhältnismäßig großer Gasmenge werden wir daher zunächst die in Abb. 4 dargestellte Verteilung der Komponenten (Trennkurven) erhalten.

Auf diese Weise ist zum Teil auch das Verhalten von Stickstoff-Argon-Gemischen bei der Trennung zu erklären (siehe unten). Die Neigung der Tangente an die Trennkurve kann man in Beziehung setzen zur Bodenhöhe, der Zahl der Böden und dem Trennfaktor. Man kann daraus eine dieser Größen berechnen, wenn die anderen bekannt sind.

Sobald sich die der Gl. (3) entsprechende Verteilung der Komponenten eingestellt hat, bleibt diese bei Fortführung des Prozesses erhalten, ohne daß eine schärfere Trennung erreicht werden kann. Diese Verteilung bleibt auch am Ende der Säule erhalten und durch Analyse kleiner nacheinander austretender Anteile kann man die Trennkurve experimentell ermitteln. Für analytische Zwecke kann man dafür sorgen, daß die Übergangsfraktion (z. B. jener Teil des Gases, der zwischen 99 und 1% eines der beiden Bestandteile enthält) möglichst klein gehalten wird. Dies erreicht man dadurch, daß man die Adsorbenssäule möglichst dünn und lang wählt; dadurch ist die auf einem theoretischen Boden adsorbierte Gasmenge sehr klein und die Gasmenge, die den sechs Böden

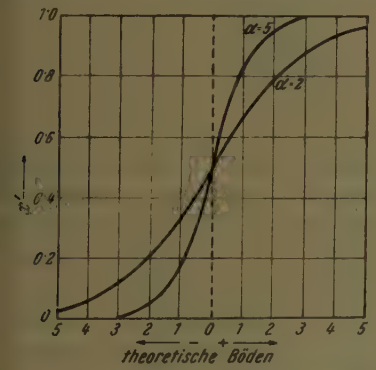


Abb. 3. Theoretische Trennkurve für Desorption mit Rektifikationswirkung bei einem Trennfaktor $\alpha = 2$ und $\alpha = 5$.

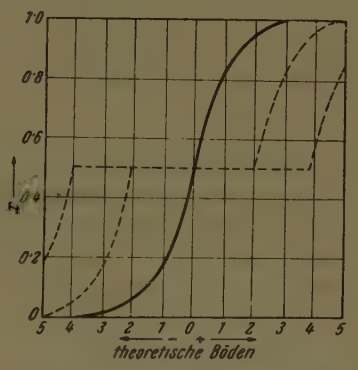


Abb. 4. Entwicklung der Trennkurve für Desorption mit Rektifikationswirkung.

entspricht, welche z. B. bei $\alpha = 5$ 99,3%ige Komponenten ergeben, ist ebenfalls sehr klein.

4. Es wurde nun eine Reihe binärer Gemische untersucht zur Klärung der Frage, ob es möglich ist, das Sorptionsverfahren in der Gasanalyse und bei der Reindarstellung von Gasen allgemeiner anzuwenden als bisher. Als Adsorbens diente stets Aktivkohle (vgl. S. 167/168).

a) *Leicht trennbare Gemische.*

Im folgenden sei zunächst die Trennwirkung einer Adsorbenssäule an Hand von graphischen Darstellungen gezeigt. Auf der Abszisse ist die desorbierte Gasmenge in Prozenten von der Gesamtmenge aufgetragen, auf der Ordinate die Zusammensetzung des desorbierenden Gases. Verwendet wurde bei allen Versuchen die gleiche Menge von 0,7 g Aktivkohle in einem dünnen Rohr von 30 cm Länge und einem Innendurchmesser von 3 mm; als Kühlmittel diente flüssige Luft, wo dies nicht anders angegeben ist. Die Geschwindigkeit, mit der das Kühlbad gesenkt wurde, betrug 1 cm pro Minute, die verwendete Gasmenge betrug in allen

Fällen 60 ccm. Nach den obigen theoretischen Betrachtungen muß es auch gleich sein, in welchem Mengenverhältnis die Komponenten stehen; die Trennkurve muß immer die gleiche Form haben.

Das in Abb. 5 dargestellte Gemisch Methan-Äthan, ebenso das in dieser Darstellung kaum unterscheidbare Äthan-Propan kann auch bei einfacher Desorption ohne Rektifikationswirkung sehr scharf getrennt werden. Hier entartet fast der ganze Verlauf der S-förmigen Trennkurve zu einer fast senkrechten Geraden, was eine nahezu 100%ige, scharfe Trennung bedeutet. In Abb. 6 sind die Trennungen Methan-Äthan

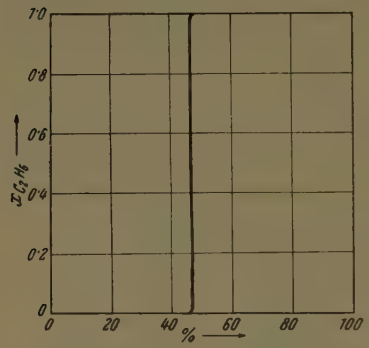


Abb. 5. Trennkurve für das System Methan—Äthan (praktisch identisch: Äthan—Propan).

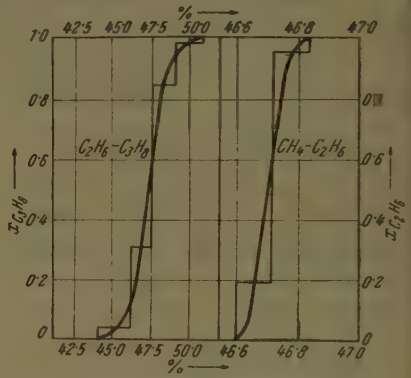


Abb. 6. Trennkurven für die Systeme Äthan—Propan und Methan—Äthan (Abszisse im vergrößerten Maßstab).

(rechts) und Äthan-Propan (links) nochmals dargestellt, nur ist der Maßstab der Abszisse im Verhältnis 100 : 1 bzw. 5 : 1 vergrößert, hiernach ist die Trennung Äthan-Propan merklich weniger scharf als die Trennung Methan-Äthan.

In den nun folgenden Beispielen war nicht mehr, wie bei den obigen, das Versuchsergebnis so selbstverständlich. Eine ungefähre Voraussage, die aber nicht immer stimmt, kann man am ehesten aus den kritischen Daten und dem Siedepunkt machen. In Tabelle 2 seien einige Daten, die auf das Verhalten bei der Adsorption Schlüsse ziehen lassen, zusammengestellt.

Die Systeme Stickstoff—Sauerstoff und Äthan—Äthylen—Acetylen sollen in einer späteren Arbeit genauer untersucht werden. Hier kann nur soviel gesagt werden, daß die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff an Aktivkohle für analytische Zwecke nicht brauchbar ist. Zum Zweck der Reindarstellung kann man die Methode benützen, wenn der zu entfernende Bestandteil nur in geringer Menge vorhanden ist. Eine chemische Reaktion zwischen Aktivkohle und Sauerstoff konnte bei unseren Versuchen nicht festgestellt werden. Die Trennung Äthan-

Äthylen und Äthylen-Acetylen gelingt leicht; die Trennung Äthan-Acetylen ist hingegen nur schwer durchzuführen.

Tabelle 2.

	Molgewicht	Sdp. °C	Kritische Temp. °C	Krit. Druck at
CH_4	16,04	— 161,5	— 82,5	45,7
C_2H_6	30,07	— 88,6	+ 35	49
C_2H_4	28,05	— 103,5	+ 9,5	50,7
C_2H_2	26,04	(— 83,6)	+ 35,7	61,6
C_3H_8	44,09	— 42,6	+ 96,81	42,0
N_2	28,01	— 195,8	— 147,1	33,5
O_2	32,0	— 182,97	— 118,8	49,7
Ar	39,94	— 185,9	— 122,4	48,0
CO	28,01	— 191,5	— 140,2	34,5
CO_2	44,01	(— 78,5)	+ 31,0	73

In Abb. 7a ist die Trennung Stickstoff-Methan dargestellt. Wie man sieht, ist die Trennung sehr scharf und analytisch brauchbar. Die strichlierte senkrechte Linie gibt die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches an.

Sehr auffallend ist die scharfe Trennung, die man bei einem Gemisch Stickstoff-Kohlenmonoxyd erreicht. Stickstoff und Kohlenoxyd sind

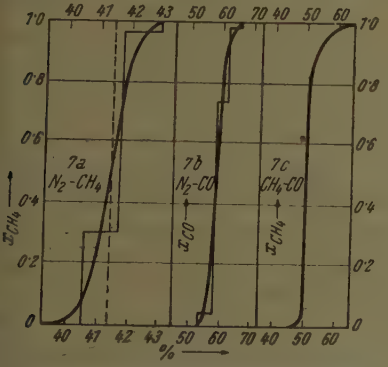


Abb. 7. Trennkurven für die Systeme Stickstoff—Methan, Stickstoff—Kohlenmonoxyd und Methan—Kohlenmonoxyd.

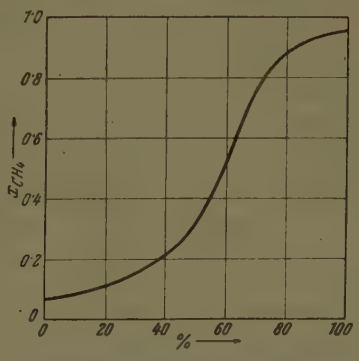


Abb. 8. Trennkurve für das System Methan—Kohlenmonoxyd (ohne Rektifikationswirkung).

isostere Gase, ihre physikalischen Eigenschaften sind sehr ähnlich. Für das Verhalten dieses Systems dürften die chemischen Eigenschaften maßgebend sein. Abb. 7b zeigt die Trennkurve hierfür. Die Trennung ist so scharf, daß man die Methode analytisch verwenden kann.

In Abb. 7c ist die Trennkurve des Systems Methan—Kohlenoxyd dargestellt. Die Trennung ist auch hier für analytische Zwecke brauchbar.

Zum Vergleich sei die Trennkurve desselben Systems gezeigt, wie man sie erhält, wenn man versucht, Methan und Kohlenoxyd durch Desorption ohne Rektifikationswirkung zu trennen (Abb. 8).

Daß die Kurve Abb. 7c im oberen Teil flacher wird, ist zum Teil auf ein Absinken des Trennfaktors in diesem Bereich zurückzuführen, bzw. auf irreversible Bindung des leichteren Bestandteiles.

Am Beispiel Äthylen-Kohlendioxyd wurde nun gezeigt, daß es nicht gleichgültig ist, bei welcher Temperatur man die Trennung durchführt. Abb. 9 zeigt das Ergebnis eines Versuchs, bei dem ein Gemisch Äthylen-Kohlendioxyd unter Anwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel getrennt werden sollte, wobei ein sehr schlechtes Ergebnis erzielt worden ist. Dagegen ist die Trennkurve desselben Gemisches bei —78° C mit Kurve 7c praktisch identisch. Die Trennung ist für die Analyse brauchbar. So niedrige Temperaturen, daß das Gasgemisch bereits ohne Adsorptionsmittel einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, sind natürlich nicht anwendbar. Anderseits kann man aber für die praktische Ausführung einer Analyse doch sehr weitgehend flüssige Luft allein verwenden, wenn man das Dewargefäß (Abb. 1) nur zum Teil mit flüssiger Luft füllt; man erhält dann ein flaches Temperaturgefälle im Adsorptionsrohr und so, vor allem bei mehrkomponentigen Gemischen, für jede Einzeltrennung das geeignete Temperaturintervall. Man hat nur dafür zu sorgen, daß Adsorbatmenge und Temperaturgefälle in einem richtigen Verhältnis stehen. So rührt der linke Teil der Kurve Abb. 9 davon her, daß das Temperaturgefälle im Adsorptionsrohr zu steil war und nicht alles Gas bei der richtigen Temperatur adsorbiert werden konnte.

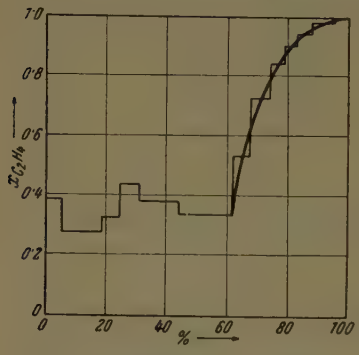


Abb. 9. Trennkurve für das System Äthylen—Kohlendioxyd bei — 194° C.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die beschriebene Methode zur Trennung von Gasen, so bestechend die scharfe Trennwirkung auch erscheinen mag, doch gewisse Nachteile hat. Es dürfte nicht ohne weiteres möglich sein, die Methode dazu zu verwenden, um Gase extremer Reinheit herzustellen. Dichtebestimmungen mit der *Stock*schen Gaswaage ergaben, daß so gereinigte Gase immer noch 2 bis 3 Promille einer Verunreinigung enthalten. Eine ähnliche Feststellung konnte auch *Damköhler*[3] machen, als er die Reindarstellung von Edelgasen nach diesem Verfahren durchführen wollte. Der Hauptgrund hierfür liegt wohl darin, daß — wie schon oben erwähnt — die *zeitliche* Reihenfolge der Adsorption einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Desorbates in dem Sinne hat, daß das zuerst adsorbierte Gas fester gebunden ist (Effekt der irreversiblen Bindung).

b) *Schwer oder nicht trennbare Gemische.*

Die bisher behandelten Gemische sind alle nach der beschriebenen Methode so gut zu trennen, daß man damit analytisch brauchbare Ergebnisse erhält. Nun wurde schon erwähnt, daß es eine Reihe von Systemen gibt, bei denen die Trennung schwieriger ist. Genannt wurden die Systeme Stickstoff—Sauerstoff und Äthan—Acetylen. Weitere Beispiele sind die Systeme Stickstoff—Argon und Sauerstoff—Argon, bei denen die Trennung nicht so leicht erfolgt. Diese beiden Beispiele wurden zur Klärung der Ursachen für die auftretenden Schwierigkeiten herangezogen.

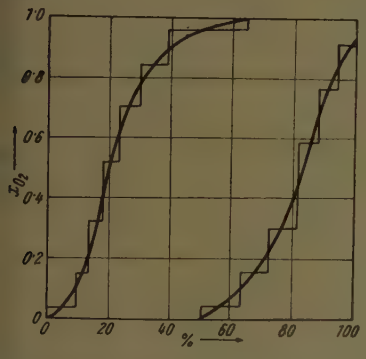


Abb. 10a und b. Trennkurven für das System Sauerstoff—Argon bei verschiedener Zusammensetzung.

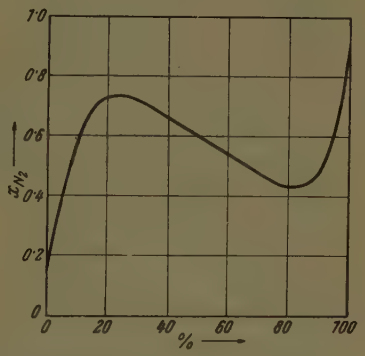


Abb. 11. Trennkurve für das System Stickstoff—Argon.

Wir können das Adsorptionsgleichgewicht genau so wie das Verdampfungsgleichgewicht in einem Koordinatensystem darstellen, auf dessen Abszisse die Zusammensetzung der kondensierten Phase und auf dessen Ordinate die Zusammensetzung der Gasphase aufgetragen ist. Im Falle einer idealen Mischung erhält die Gleichgewichtskurve die Form einer um 45° gedrehten Parabel. In unserem Fall bedeutet „ideale Mischung" Konstanz des Trennfaktors, die natürlich bei einem Adsorptionsvorgang ebensowenig allgemein ist, wie bei einem Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht. Wir können nun einen schlechten Trenneffekt bei der Desorption entweder auf einen kleinen Trennfaktor zurückführen — die Gleichgewichtskurve würde dann eine *flache* Parabel werden und für eine Rektifikation wäre eine große Bodenzahl notwendig — oder es kann der Trennfaktor auch an einer Stelle eins werden, was dann im Falle des Adsorptionsgleichgewichtes das Vorliegen eines „azeotropen" Gemisches bedeuten würde. Bei einigen Trennversuchen schien es, als ob tatsächlich Gemische konstanter Zusammensetzung desorbierten. Wie aber noch gezeigt wird, konnte festgestellt werden, daß unter den hier angegebenen

Bedingungen beim System Stickstoff—Argon kein „Azeotrop" existiert. Daß bei diesem System an Silikagel ein konstant desorbierendes Gemisch möglich ist, hat *Damköhler*[10] gezeigt.

Zunächst wurde das System Argon—Sauerstoff untersucht. Die Kurven 10 a und b wurden mit Gemischen verschiedener Zusammensetzung erhalten. Wir sehen, daß die Trennschärfe gering, eventuell für präparative Zwecke brauchbar ist. Die Form der Kurve ist annähernd unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches.

Die Trennung Stickstoff-Argon ergab eine abnorme Kurvenform, die nicht ohne weiteres erklärt werden konnte (Abb. 11 zeigt zwei Beispiele).

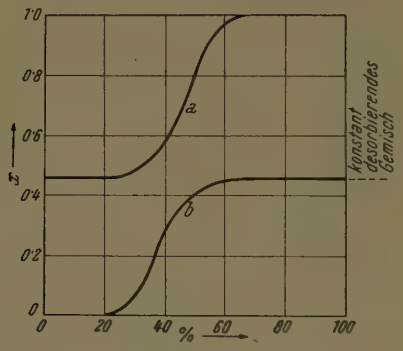


Abb. 12. Theoretische Trennkurve für den Fall eines konstant desorbierenden Gemisches.

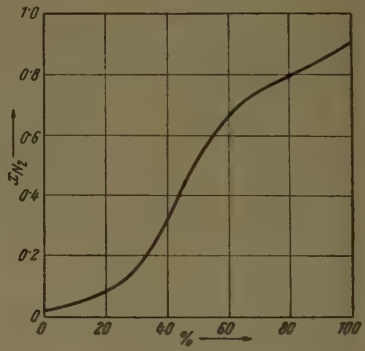


Abb. 13. Trennkurve für das System Stickstoff—Argon mit nur 5 ccm Gas.

Mehrere Wiederholungen des Versuches ergaben immer wieder dieselben Ergebnisse.

Die Annahme eines konstant desorbierenden Gemisches führte zu keiner Erklärung. Die Kurve müßte dann entweder die Form *a* oder *b* der Abb. 12 haben. Weiter könnte der Trennfaktor in der Mitte der Kurve kleiner als eins werden. Dies ist unwahrscheinlich und trifft, wie später gezeigt wird, tatsächlich auch nicht zu.

Nimmt man aber an, daß infolge einer *relativ großen Gasmenge* und einer zu geringen Bodenzahl die Kurve nicht vollständig entwickelt worden ist, muß die Kurve die Form Abb. 4 haben. Daß das Mittelstück in Abb. 11 (und allen anderen Versuchen) nicht horizontal ist, sondern daß ein Maximum und ein Minimum auftreten, läßt sich dadurch erklären, daß der Trennfaktor in diesem Bereich durch ein Minimum geht. Ein horizontales Mittelstück könnte nur bei konstantem α erreicht werden. Ein Maximum des Trennfaktors müßte einen entgegengesetzt gekrümmten Verlauf bewirken.

Die erste Annahme wurde tatsächlich bestätigt: Nimmt man zu dem

[10] *G. Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 69 (1933).

Versuch nur eine *kleine* Gasmenge (5 ccm), so sieht die Trennkurve völlig anders aus (Abb. 13). Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus den unter 3c angestellten Überlegungen.

Die Annahme, daß der Trennfaktor durch ein Minimum geht, wurde durch direkte Messungen bestätigt. Abb. 14 zeigt den Trennfaktor als Funktion der Zusammensetzung des adsorbierten Gemisches. Die Messungen wurden unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Trennversuche (Abb. 11). Die Gleichgewichtskurve des Systems Stickstoff—Argon an Aktivkohle bei —194° C zeigt Abb. 15.

5. Da die Trennkurve und die Gleichgewichtskurve Funktionen des Trennfaktors α sind, kann die eine Kurve aus der anderen errechnet werden; wir benötigen hierzu nur Angaben über die Höhe eines theore-

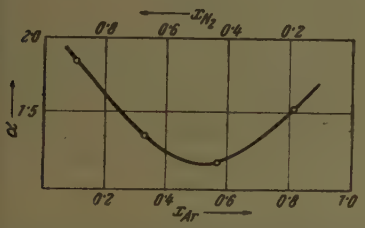


Abb. 14. Trennfaktor für das System Stickstoff—Argon an Aktivkohle als Funktion des Molenbruches.

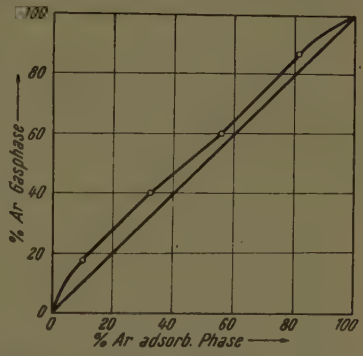


Abb. 15. Gleichgewichtskurve für das System Stickstoff—Argon an Aktivkohle bei — 194° C.

ischen Bodens und über die Gasbeladung des Adsorbens. Anderseits kann man umgekehrt die Höhe des theoretischen Bodens berechnen, wenn man Trennkurve, Gleichgewichtskurve und die Gasbeladung kennt. Da die Gasbeladung nicht genau angegeben werden kann, ist auch die Berechnung der Höhe des theoretischen Bodens nicht ganz exakt.

Bei einer Gasbeladung von 100 ccm je Gramm Adsorbens ergab sich unter unseren Bedingungen die Höhe eines theoretischen Bodens zu 1,9 mm. Die Berechnung wurde mittels der experimentellen Ergebnisse am Beispiel des Stickstoff-Argon-Gemisches durchgeführt. Die Werte stimmen gut mit denen überein, die mit Hilfe anderer Gemische gefunden worden sind. Die ganze Adsorbenssäule von 30 cm Höhe entspricht somit 30 theoretischen Böden, allerdings nur unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen (Bewegung der Adsorbatzone mit 1 cm pro Minute).

6. Experimentelles. Die Desorption erfolgte in einem U-Rohr nach Abb. 1 mit einer Aktivkohlenmenge von 0,7 g in einer 30 cm hohen Schicht. Das Gas wurde mit einer 3stufigen Quecksilberdiffusionspumpe abgesaugt und mittels *Töpler*-Pumpe quantitativ in einer Bürette gesammelt. Die Zelle zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ist zwischen Diffusionspumpe

und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet. Die Messung erfolgte bei einem Druck von 10 Torr.

Um die Trennkurve zu ermitteln, war es je nach Trennschärfe notwendig, mit kleinen Gasmengen von einigen Zehntel ccm quantitative Bestimmungen binärer Gemische durchzuführen. Wo der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit der beiden Komponenten groß genug war, wurde dies mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit gemacht, also bei den Systemen Methan—Äthan, Äthan—Propan, Stickstoff—Methan, Methan—Kohlenoxyd, Argon—Stickstoff, Argon—Sauerstoff, Äthylen—Kohlendioxyd. Die Bestimmung von Stickstoff-Kohlenoxyd-Gemischen erfolgte in der Weise, daß das Gas über erhitztes Kupferoxyd geleitet wurde und dann mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode der Gehalt an Kohlendioxyd bestimmt wurde. Für die Praxis der Analyse kann man den Durchbruch des Kohlenoxyds nach dem Stickstoff sehr schön durch die sprungartige Änderung der Farbe einer Gasentladung von rot nach blau feststellen, wenn man einen Hochfrequenzvakuumprüfer in die Nähe des U-Rohres bringt.

Bei den Gemischen Stickstoff-Sauerstoff wurde der Sauerstoff durch trockene Absorptionsmittel entfernt und dann die Volumsabnahme bestimmt. Die Volumsmessung erfolgte bei den kleinen Gasmengen unter verringertem Druck. Die Trennung Äthan-Äthylen-Acetylen mußte durch Absorption auf nassem Weg erfolgen. Da diese Analysenmethode, wie auch die Bestimmung von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen nicht völlig befriedigte, wird die Untersuchung dieser Systeme gesondert erfolgen.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich vielmals für die Förderung und Unterstützung meiner Arbeit.

Der Reuttener Textilwerke-A. G., Herrn Dr. *Robert Thyll* und Herrn Direktor *Franz Kaniak* danke ich für die großzügige Förderung der Arbeit und für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung wissenschaftlicher Geräte.

Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium-Zinn und Zirkonium-Blei.

Von

H. Nowotny und H. Schachner.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(*Eingelangt am 30. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.*)

Die Systeme Zr—Sn und Zr—Pb werden bis zu einem Gehalt von 75 bzw. 80 At-% Zr röntgenographisch untersucht.

Im System Zr—Sn sind die intermediären Kristallarten $ZrSn_2$ und $ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$ festzustellen. $ZrSn_2$ kristallisiert im C 54-Typ mit den Gitterkonstanten: $a = 9{,}55_4\ kX \cdot E$; $b = 5{,}63_3\ kX \cdot E$ und $c = 9{,}90_7\ kX \cdot E$. Die Struktur von $ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$ ist noch nicht aufgeklärt.

Im System Zr—Pb tritt neben den Komponenten als einzige Phase das im D 8_8-Typ kristallisierende Zr_5Pb_3 auf. Die Gitterkonstanten sind: $a = 8{,}51_2\ kX \cdot E$; $c = 5{,}85_2\ kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}68_7$.

In neuerer Zeit gewinnen Legierungen von Titan und Zirkonium für echnische Zwecke immer mehr Interesse und zahlreiche Arbeiten sind er Frage nach dem Aufbau von Ti- bzw. Zr-Systemen gewidmet. So egen auch über Legierungen des Titans mit B-Partnern der 4. Gruppe es Periodensystems (Si, Ge, Sn, Pb) Untersuchungen vor. Der Aufbau es Paares: Titan—Silizium wurde kürzlich von *M. Hansen* und Mitbeitern ermittelt[1]. Neben $TiSi_2$ fanden diese Autoren noch die beiden ntermediären Kristallarten TiSi und Ti_5Si_3. $TiSi_2$ war bereits vorher von *. Laves* und *H. J. Wallbaum*[2] strukturell aufgeklärt worden. Das isilizid gehört zur Strukturfamilie der Disilizide von Übergangsmetallen er 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems, die als gemeinsames Bauement hexagonale, dichte MSi_2-Schichten besitzen. Von *P. Pietro-*

[1] *M. Hansen, H. D. Kessler* und *D. J. Mc Pherson*, Trans. Amer. Soc. etals **44**, 518 (1951).

[2] *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Z. Kristallogr., Abt. A **101**, 78 (1939).

kowsky und *P. Duwez*[3] konnte in jüngster Zeit gezeigt werden, daß die homologen Phasen: Ti_5Si_3, Ti_5Ge_3 und Ti_5Sn_3 isotyp sind und in der hexagonalen $D8_8$-Struktur kristallisieren. Das System Titan-Blei wurde von *H. Nowotny* und *J. Pesl*[4] untersucht. Als einzige intermediäre Kristallart wurde Ti_4Pb gefunden. Diese Phase kristallisiert im DO_{19}-Typ, einer Überstruktur der hexagonal dichten Kugelpackung (A 3-Typ).

Die Legierungen des Zirkoniums mit den B-Partnern der 4. Gruppe Si, Ge, Sn und Pb sind ebenfalls zum Teil erforscht. Von *C. E. Lundin, D. J. McPherson* und *M. Hansen* wurde vor kurzem über das System Zr-Si[5] berichtet. Neben dem bereits strukturell untersuchten Disilizid $ZrSi_2$[6] werden noch die Verbindungen ZrSi, Zr_6Si_5, Zr_4Si_3, Zr_3Si_2, Zr_2Si und Zr_4Si angegeben. Eine ebenfalls ganz neue Arbeit von *D. J. McPherson* und *M. Hansen* über das System Zr-Sn[7] war uns bisher nicht zugänglich.

Im Rahmen von Untersuchungen an Ti- und Zr-Legierungen mit B-Partnern der 4. und 5. Gruppe sollen nachstehende röntgenographische Ergebnisse an Zr-Sn- und Zr-Pb-Phasen mitgeteilt werden.

Herstellung der Legierungen.

Die Herstellung der Proben erfolgte ähnlich wie bei den Arbeiten an den Systemen Ti—Pb[4], Ti—Sb[8] und V—Sb[9]. Sehr reines Zirkonium (Degussa; 94,7% Zr, 0,53% Fe, 1,5% Si, 0,42% N, 0,25% C, Rest Sauerstoff) in mittelgrober Form wurde mit reinstem Blei (Mallinckrodt, USA, analysenrein) bzw. Zinn (Mallinckrodt, USA, analysenrein) als feine Granalien im entsprechenden Verhältnis vermischt und in Röhrchen aus Pythagorasmasse (Durchmesser 6,5 mm) eingepreßt. Die Röhrchen wurden dann am Acetylen-Sauerstoff-Gebläse vorsichtig zugeschmolzen. Die so vorbereiteten Ansätze konnten in einem *Tamman*-Ofen bis auf maximal 1600° C erhitzt werden. Die Pythagorasmasse der Röhrchen wies ausgezeichnete Eigenschaften auf; es war dadurch möglich, sie bei diesen hohen Temperaturen aus dem Ofen herauszunehmen und kräftig zu schütteln. Auf diese Weise konnte eine innige Durchmischung der Schmelze erreicht werden. Wir ließen anschließend die Schmelze etwa 15 Min. auf Maximaltemperatur und schreckten dann die meisten der Proben in Wasser ab. Einige Proben wurden, ebenfalls nach Einschluß in Pythagorasröhrchen, bis zu 40 Stdn. bei 900° C getempert.

---

[3] *P. Pietrokowky* und *P. Duwez*, J. Metals **3**, 772 (1951).

[4] *H. Nowotny* und *J. Pesl*, Mh. Chem. **82**, 344 (1951).

[5] *C. E. Lundin, D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Preprint No 41, Amer. Soc. Metals, Los Angeles, Convention 195.

[6] *H. Seyfarth*, Z. Kristallogr. **67**, 295 (1928). — *St. Naray-Szabo*, Z. Kristallogr., Abt. A **97**, 223 (1937). — Vgl. ferner *G. Brauer* und *A. Mitius*, Z. anorg. Chem. **249**, 325 (1942).

[7] *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Preprint No 34, Amer. Soc. Metals, Philadelphia, Convention 1952.

[8] *H. Nowotny* und *J. Pesl*, Mh. Chem. **82**, 336 (1951).

[9] *H. Nowotny, R. Funk* und *J. Pesl*, Mh. Chem. **82**, 519 (1951).

Das System Zr—Sn.

Dieses System wurde in dem Bereich von 0 bis 75 At-% Zr röntgenographisch untersucht. Bis 50 At-% Zr waren die Proben sehr schön geschmolzen, darüber jedoch nur mehr gesintert. In Tabelle 1 sind die dargestellten Legierungen mit ihren maximalen Herstellungstemperaturen angegeben.

Von den Proben wurden Pulveraufnahmen mit CuK-Strahlung hergestellt. Die damit erhaltene Phasenverteilung ist ebenfalls in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1. Phasenverteilung im System Zr—Sn.

At% Zr	Maximale Herstellungstemperatur °C	Gefundene Phasen
20	1000	$Sn + ZrSn_2$
33	1200	$ZrSn_2$ + etwas Sn
40	1200	$ZrSn_2$ + sehr wenig Sn
45	1400	$ZrSn_2$ + sehr wenig Sn + sehr wenig $ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$
50	1400	$ZrSn_2$ + sehr wenig Sn + etwas $ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$
60	1400	$ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$ + etwas $ZrSn_2$ + sehr wenig Zr
66	1500—1600	$ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$ + etwas Zr + wenig $ZrSn_2$
75	1500—1600	$ZrSn_{0,55 \pm 0,05}$ + Zr

Demnach bestehen in dem erwähnten Konzentrationsbereich zwei intermediäre Kristallarten. Das gleichzeitige Auftreten von drei Phasen deutet entweder auf peritektische Umsetzungen, die nicht vollständig abgelaufen sind, oder auf andere Nichtgleichgewichtszustände[10].

Die Phase $ZrSn_2$ konnte strukturell weitgehend aufgeklärt werden. Die Formel dieser Verbindung und die Stellung des Zinns im Periodensystem ließen u. a. eine strukturelle Verwandtschaft mit den Disiliziden vermuten. Beim Vergleich einer Pulveraufnahme von $ZrSn_2$ mit den Aufnahmen von $MoSi_2$, $CrSi_2$ und $TiSi_2$ fiel sofort die Ähnlichkeit mit der von $TiSi_2$ auf. Allerdings war es nicht möglich, die Probe mit 33 At-% Zr frei von elementarem Zinn zu erhalten. Bei Glühversuchen ließ sich ein teilweises Ausseigern von Zinn nicht vermeiden. Die Zinnlinien konnten jedoch in den *Debye*-Aufnahmen einwandfrei erkannt und ausgeschieden werden. Die Indizierung der Interferenzen der Phase $ZrSn_2$ gelingt in Anlehnung an den $TiSi_2$-Typ einwandfrei orthorhombisch mit den Gitterkonstanten: $a = 9{,}55_4$; $b = 5{,}63_3$ und $c = 9{,}90_7$ $kX \cdot E$.

[10] Bei Sn bzw. Zr kann es sich auch um nicht völlig abreagiertes Metall handeln.

Tabelle 2. Röntgenographische Auswertung und Intensitätsberechnung der Phase $ZrSn_2$ (CuK_α-Strahlung).

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	Int. ber.	Int. geschätzt
(001)	6,035	—	—	—
(100)	6,489	—	—	—
(010)	18,67	—	—	—
(111)	31,20	—	6,5	—
(202)	50,10	49,8	8,1	äußerst schwach
(113)	79,48	—	5,0	—
(311)	83,11	83,5	644,0	sehr stark
(004)	96,56	96,5	266,0	stark
(022)	98,82	99,2	510,0	sehr stark
(220)	100,6	—	3,0	—
(400)	103,8	—	1,5	—
(313)	131,4	131,4	342,0	stark
(115)	176,1	—	1,4	—
(131)	180,5	—	1,4	—
(511)	186,9	—	1,3	—
(224)	197,2	—	2,4	—
(404)	200,4	—	1,2	—
(422)	202,6	—	2,3	—
(315)	228,0	228,4	139,0	mittel
(133)	228,8	—	0,9	—
(331)	232,4	232,9	132,0	mittel
(513)	235,2	—	0,8	—
(206)	243,3	—	1,6	—
(602)	257,7	257,6	115,0	mittel
(333)	280,7	281,6	97,0	mittel
(026)	292,0	292,2	88,0	schwach bis mittel
(040)	298,7	298,2	42,0	schwach
(620)	308,3	309,5	81,0	schwach bis mittel
(117)	320,9	—	0,5	—
(135)	325,4	—	0,5	—
(515)	331,8	—	0,5	—
(531)	336,2	—	0,5	—
(711)	342,7	—	0,4	—
(242)	347,8	—	0,9	—
(317)	372,8	372,3	60,0	schwach bis mittel
(335)	377,3	377,3	60,0	schwach bis mittel
(533)	384,5	—	0,4	—
(008)	386,2	385,8	30,0	schwach
(713)	391,0	—	0,4	—
(044)	395,3	396,0	57,0	schwach bis mittel
(426)	395,8	—	0,8	—
(440)	402,5	—	0,4	—
(624)	404,9	405,5	109,0	mittel
(800)	415,3	—	0,2	—
(606)	450,9	451,2	46,0	schwach bis mittel
(137)	470,2	—	0,3	—
(517)	476,6	—	0,3	—

Fortsetzung der Tabelle 2.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
(151)	479,3	—	0,3	—
(535)	481,1	—	0,3	—
(228)	486,6	—	0,6	—
(715)	487,6	—	0,3	—
(408)	490,0	—	0,3	—
(731)	492,0	—	0,3	—
(444)	499,1	—	0,6	—
(804)	511,9	—	0,3	—
(119)	514,0	—	0,3	—
(822)	514,1	—	0,3	—
(337)	522,1	520,9	39,0	schwach
(153)	527,6	—	0,3	—
(351)	531,2	531,4	39,0	schwach
(733)	540,3	—	0,2	—
(246)	541,0	—	0,5	—
(911)	550,3	550,5	36,0	schwach
(642)	556,4	555,7	72,0	schwach bis mittel
(319)	565,9	566,1	35,0	schwach
(353)	579,5	579,9	35,0	schwach
(913)	598,6	597,9	34,0	schwach
(155)	624,2	—	0,2	—
(537)	625,9	—	0,2	—
(2|0|10)	629,5	—	0,2	—
(717)	632,4	—	0,2	—
(551)	635,0	—	0,2	—
(735)	636,9	—	0,2	—
(139)	663,3	—	0,2	—
(519)	669,7	—	0,2	—
(10|0|2)	673,0	—	0,2	—
(355)	676,1	676,8	34,0	schwach bis mittel diffus
(0|2|10)	678,2		34,0	
(553)	683,3	—	0,2	—
(048)	684,9	684,1	35,0	schwach
(628)	694,5	697,9	70,0	mittel diffus
(915)	695,2		35,0	
(062)	696,2		35,0	
(260)	698,1		0,2	
(931)	699,6		35,0	
(826)	707,3	—	0,5	—
(840)	714,0	—	0,3	—
(339)	715,2	714,5	36,0	schwach
(10|2|0)	723,6	—	0,3	—
(933)	747,9	748,5	36,0	mittel diffus
(646)	749,6		72,0	
(1|1|11)	755,4	—	0,3	—
(157)	769,0	—	0,3	—
(555)	779,9	—	0,3	—
(737)	781,7	—	0,3	—
(4|2|10)	782,0	—	0,5	—

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

(hkl)	$10^3 . \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 . \sin^2 \Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
(448)	788,7	—	0,5	—
(751)	790,8	—	0,3	—
(264)	794,7	—	0,5	—
(462)	800,0	—	0,5	—
(808)	801,5	—	0,3	—
(3|1|11)	807,3	806,5	42,0	schwach
(11|1|1)	809,9	—	0,3	—
(844)	810,6	—	0,6	—
(539)	819,0	—	0,3	—
(10|2|4)	820,2	—	0,6	—
(357)	820,9	821,4	43,0	schwach
(719)	825,5	—	0,3	—
(6|0|10)	837,1	839,7	45,0	schwach bis mittel diffus
(753)	839,1		0,3	
(917)	840,0		45,0	
(935)	844,5		45,0	
(11|1|3)	858,2	—	0,3	—
(10|0|6)	866,2	—	0,4	—
(0|0|12)	α_1 866,9 α_2 871,2	866,9 871,6	26,0	sehr schwach
(066)	α_1 887,2 α_2 891,6	887,5 890,6	56,0	schwach
(1|3|11)	904,7	—	0,4	—
(660)	α_1 903,5 α_2 908,0	903,5 908,6	59,0	schwach
(5|1|11)	911,1	—	0,4	—
(557)	924,7	—	0,5	—
(2|4|10)	927,2	—	1,1	—
(171)	927,3	—	0,5	—
(12|0|0)	α_1 932,1 α_2 936,7	932,1 935,6	37,0	sehr schwach
(755)	935,7	—	0,6	—
(11|1|5)	954,8	—	0,7	—
(3|3|11)	α_1 954,3 α_2 959,1	953,9 958,9	91,0	schwach bis mittel
(11|3|1)	959,2	—	0,7	—
(159)	962,1	—	0,7	—

Die Intensitätsrechnung unter Zugrundelegung der Raumgruppe D_{2h}^{24} mit den Punktlagen 8 Zr in 8a) und 16 Sn in 16e) ergibt für einen Parameter $x = \frac{1}{3}$ eine sehr gute Übereinstimmung mit der Beobachtung (Tabelle 2). Wegen des geringen Unterschiedes der Atomformfaktoren von Zr und Sn tritt nur eine einzige Überstrukturlinie, nämlich (202) auf. Die Überstruktur besteht in einer Verdreifachung der a-Achse eines entsprechend orthorhombisch verzerrten Diamantgitters $\left(a' = \frac{a}{3} = 3{,}18_8\right.$

$= 5{,}63_3$; $c = 9{,}90_7$ $k\,X \cdot E$). In der Auffassung nach *H. J. Wallbaum*[11] bauen sich die Disilizidgitter einheitlich auf; es bilden sich dabei hexagonale Bauelemente, in welchen die aus Sn-Atomen gebildeten Waben durch Zr-Atome zentriert sind. Ein Fallenlassen der erwähnten Überstruktur würde eine statistische Verteilung der Zr- und Sn-Atome in den hexagonalen Schichten bedeuten.

Die Atomabstände in der hexagonalen Schicht betragen 3,24 Å. Zwischen den Atomen benachbarter Schichten beträgt der Abstand 2,96 Å für Sn-Sn und Zr-Sn bzw. 3,72 Å für Zr-Zr. Als Radienverhältnis kann für die Stabilisierung dieser Phase etwa 1 gelten.

Die Struktur der Phase $ZrSn_{0,55 \pm 0,5}$ wurde noch nicht ermittelt. Auf eine genaue Formelangabe wird daher verzichtet. Möglicherweise ist diese Phase strukturell mit dem $D8_8$-Typ (Ti_5Sn_3 oder Zr_5Pb_3) verwandt.

Das System Zr—Pb.

Die in diesem System hergestellten Proben sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Phasenverteilung im System Zr—Pb.

At% Zr	Maximale Herstellungstemperatur in °C	Gefundene Phasen
20	1000	Pb
40	1300	Pb + Zr_5Pb_3
50	1500—1600	Zr_5Pb_3 + Pb
60	1500—1600	Zr_5Pb_3
70	1500—1600	Zr_5Pb_3 + sehr wenig Zr
75	1500—1600	Zr_5Pb_3 + sehr wenig Zr
80	1500—1600	Zr_5Pb_3 + wenig Zr

Von den Legierungen wurden wieder *Debye*-Aufnahmen gemacht. Von reinem Blei ausgehend, tritt als erste intermediäre Kristallart Zr_5Pb_3 auf. Bei Gehalten über 40 At-% Zr sieht man in den Pulveraufnahmen bereits Linien von Zirkonium. Allerdings ist zu erwähnen, daß die Proben mit 60, 70, 75 und 80 At-% Zr den Eindruck machten, es wären sie nur gesintert, da eine Höchsttemperatur von 1500 bis 1600° wegen des Tiegelmaterials nicht überschritten werden konnte. Ob eine zu dem Ti_4Pb analoge Überstrukturphase des A 3-Typs besteht, kann noch nicht entschieden werden.

[11] *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkunde **33**, 378 (1941).

Tabelle 4. Röntgenographische Auswertung und Intensitätsberechnung der Phase Zr_5Pb_3 (CuK_α-Strahlung).

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
$(10\bar{1}0)$	10,90	11,3	150,0	schwach
(0001)	17,30	—	0,0	—
$(11\bar{2}0)$	32,70	32,9	60,0	schwach
$(20\bar{2}0)$	43,60	44,3	10,0	sehr schwach
$(11\bar{2}1)$	50,0	50,2	150,0	mittelstark
(0002)	69,20	69,6	120,0	mittel
$(21\bar{3}0)$	76,30	76,9	53,0	schwach bis mittel
$(10\bar{1}2)$	80,10	—	7,0	—
$(21\bar{3}1)$	93,60	93,4	360,0	sehr stark
$(30\bar{3}0)$	98,10	98,1	210,0	mittelstark
$(11\bar{2}2)$	101,9	102,8	260,0	stark
$(20\bar{2}2)$	112,8	112,8	58,0	schwach bis mittel
$(22\bar{4}0)$	130,8	—	0,1	—
$(31\bar{4}0)$	141,7	141,5	33,0	schwach
$(21\bar{3}2)$	145,5	—	0,4	—
$(22\bar{4}1)$	148,1	148,9	53,0	schwach bis mittel
$(31\bar{4}1)$	159,0	159,6	130,0	mittelstark
$(30\bar{3}2)$	167,6	167,3	42,0	schwach
$(40\bar{4}0)$	174,4	—	0,0	—
$(11\bar{2}3)$	188,4	188,1	28,0	schwach
$(22\bar{4}2)$	200,0	200,5	47,0	schwach bis mittel
$(32\bar{5}0)$	207,1	208,9	7,0	äußerst schwach
$(31\bar{4}2)$	210,9	—	2,9	—
$(32\bar{5}1)$	224,4	224,0	26,0	schwach
$(41\bar{5}0)$	228,9	—	3,3	—
$(21\bar{3}3)$	232,0	232,1	91,0	mittel
$(40\bar{4}2)$	243,6	244,0	7,5	sehr schwach diffus
$(41\bar{5}1)$	246,2		6,2	
$(50\bar{5}0)$	272,5	272,3	33,0	schwach
$(32\bar{5}2)$	276,3	276,9	39,0	schwach bis mittel
(0004)	276,8		33,0	
$(22\bar{4}3)$	286,5	287,1	19,0	schwach
$(10\bar{1}4)$	287,7		2,1	
$(33\bar{6}0)$	294,3	—	2,6	—
$(31\bar{4}3)$	297,4	298,2	49,0	schwach bis mittel
$(41\bar{5}2)$	298,1		19,0	
$(42\bar{6}0)$	305,2	307,9	30,0	schwach
$(11\bar{2}4)$	309,5		5,6	
$(33\bar{6}1)$	311,6	311,1	20,0	schwach

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
$(20\bar{2}4)$	320,4	—	1,6	—
$(42\bar{6}1)$	322,5	322,4	58,0	schwach bis mittel
$(51\bar{6}0)$	337,9	—	8,3	—
$(50\bar{5}2)$	341,7	343,0	78,0	mittel
$(21\bar{3}4)$	353,1	353,8	9,8	schwach diffus
$(51\bar{6}1)$	355,2		19,0	
$(32\bar{5}3)$	362,8	363,0	11,0	schwach diffus
$(33\bar{6}2)$	363,5		3,7	
$(42\bar{6}2)$	374,4	374,8	16,0	schwach bis mittel
$(30\bar{3}4)$	374,9		50,0	
$(41\bar{5}3)$	384,6	—	2,9	—
$(60\bar{6}0)$	392,4	—	0,3	—
$(43\bar{7}0)$	403,3	—	1,3	—
$(51\bar{6}2)$	407,1	—	1,0	—
$(22\bar{4}4)$	407,6	—	0,1	—
$(31\bar{4}4)$	418,5	420,1	12,0	schwach diffus
$(43\bar{7}1)$	420,6		17,0	
$(52\bar{7}0)$	425,1	424,3	7,9	sehr schwach
$(52\bar{7}1)$	442,4	441,7	9,6	sehr schwach
$(33\bar{6}3)$	450,0	449,5	11,0	schwach
$(40\bar{4}4)$	451,2	—	0,0	—
$(42\bar{6}3)$	460,9	461,6	33,0	schwach bis mittel
$(60\bar{6}2)$	461,6		6,3	
$(11\bar{2}5)$	465,2	468,6	6,6	schwach diffus
$(61\bar{7}0)$	468,7		18,0	
$(43\bar{7}2)$	472,5	—	0,5	—
$(32\bar{5}4)$	483,9	485,2	3,9	schwach diffus
$(61\bar{7}1)$	486,0		18,0	
$(51\bar{6}3)$	493,6	494,8	13,0	sehr schwach
$(52\bar{7}2)$	494,3	—	0,5	—
$(41\bar{5}4)$	505,7	—	1,8	—
$(21\bar{3}5)$	508,8	508,7	27,0	schwach
$(44\bar{8}0)$	523,2	—	1,6	—
$(70\bar{7}0)$	534,1	—	0,8	—
$(53\bar{8}0)$	534,1	536,6	14,0	schwach diffus
$(61\bar{7}2)$	537,9		12,0	
$(44\bar{8}1)$	540,5		6,0	
$(50\bar{5}4)$	549,3	548,4	24,0	schwach
$(53\bar{8}1)$	551,4	—	0,1	—

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
$(43\bar{7}3)$	559,0	560,9	13,0	schwach diffus
$(22\bar{4}5)$	563,3		7,1	
$(62\bar{8}0)$	566,8	—	0,6	—
$(33\bar{6}4)$	571,1	—	2,0	—
$(31\bar{4}5)$	574,2	573,9	19,0	schwach
$(52\bar{7}3)$	580,8	583,4	7,4	schwach bis mittel diffus
$(42\bar{6}4)$	582,0		25,0	
$(62\bar{8}1)$	584,1		3,7	
$(44\bar{8}2)$	592,4	—	1,3	—
$(70\bar{7}2)$	603,3	604,0	7,0	mittel
$(53\bar{8}2)$	603,3		49,0	
$(51\bar{6}4)$	614,7	—	7,8	—
$(71\bar{8}0)$	621,3	622,7	3,3	schwach diffus
$(00\bar{0}6)$	622,8		5,2	
$(61\bar{7}3)$	624,4		14,0	
$(10\bar{1}6)$	633,7	—	0,3	—
$(62\bar{8}2)$	636,0	—	0,8	—
$(71\bar{8}1)$	638,6	639,5	5,7	schwach diffus
$(32\bar{5}5)$	639,6		5,9	
$(11\bar{2}6)$	655,5	655,3	19,0	schwach
$(41\bar{5}5)$	661,4	—	1,8	—
$(54\bar{9}0)$	664,9	666,1	2,5	sehr schwach diffus
$(20\bar{2}6)$	666,4		5,0	
$(60\bar{6}4)$	669,2	—	0,3	—
$(44\bar{8}3)$	678,9	680,8	5,5	sehr schwach diffus
$(43\bar{7}4)$	680,1		1,8	
$(54\bar{9}1)$	682,2		2,1	
$(63\bar{9}0)$	686,7	—	1,2	—
$(53\bar{8}3)$	689,8	—	0,1	—
$(71\bar{8}2)$	690,5	—	1,9	—
$(80\bar{8}0)$	697,6	703,4	15,0	schwach bis mittel diffus
$(21\bar{3}6)$	699,1		0,1	
$(52\bar{7}4)$	701,9		11,0	
$(63\bar{9}1)$	704,0		38,0	
$(30\bar{3}6)$	720,9	727,0	6,7	sehr schwach diffus
$(62\bar{8}3)$	722,5		3,8	
$(33\bar{6}5)$	726,8		8,9	
$(72\bar{9}0)$	730,3		9,2	
$(54\bar{9}2)$	734,1	—	0,1	—
$(42\bar{6}5)$	737,7	738,6	27,0	schwach

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
$(61\bar{7}4)$	745,5	747,0	29,0	schwach diffus
$(72\bar{9}1)$	747,6		6,5	
$(22\bar{4}6)$	753,6	756,7	9,7	schwach diffus
$(63\bar{9}2)$	755,9		32,0	
$(31\bar{4}6)$	764,5	—	0,8	—
$(80\bar{8}2)$	766,8	769,4	51,0	schwach bis mittel diffus
$(51\bar{6}5)$	770,4		11,0	
$(71\bar{8}3)$	777,0	778,1	6,6	sehr schwach
$(81\bar{9}0)$	795,7	798,1	3,5	sehr schwach diffus
$(40\bar{4}6)$	797,2		2,2	
$(72\bar{9}2)$	799,5		5,7	
$(44\bar{8}4)$	800,0		3,2	
$(70\bar{7}4)$	810,9	814,6	1,8	schwach bis mittel diffus
$(53\bar{8}4)$	810,9		31,0	
$(81\bar{9}1)$	813,0		13,0	
$(55\bar{10}0)$	817,5		17,0	
$(54\bar{9}3)$	820,6	—	2,6	—
$(64\bar{10}0)$	828,4	829,3	8,1	schwach diffus
$(32\bar{5}6)$	829,9		18,0	
$(55\bar{10}1)$	834,8	834,6	2,8	schwach diffus
$(43\bar{7}5)$	835,8		16,0	
$(63\bar{9}3)$	842,4	844,2	50,0	schwach bis mittel diffus
$(62\bar{8}4)$	843,6		0,0	
$(64\bar{10}1)$	845,7		8,4	
$(41\bar{5}6)$	851,7		10,0	
$(52\bar{7}5)$	857,6	859,0	10,0	sehr schwach
$(73\bar{10}0)$	861,1	—	0,4	—
$(81\bar{9}2)$	864,9	—	0,3	—
$(73\bar{10}1)$	878,4	876,2	15,0	schwach diffus
$(11\bar{2}7)$	880,4		8,0	
$(90\bar{9}0)$	882,9	—	0,2	—
$(72\bar{9}3)$	886,0	886,4	10,0	schwach diffus
$(55\bar{10}2)$	886,7		9,0	
$(50\bar{5}6)$	895,3	899,3	64,0	mittel diffus
$(64\bar{10}2)$	897,6		3,9	
$(71\bar{8}4)$	898,1		10,0	
$(61\bar{7}5)$	901,2		26,0	
$(82\bar{10}0)$	915,6	915,5	24,0	schwach
$(33\bar{6}6)$	917,1	—	3,7	—
$(21\bar{8}7)$	924,0	922,2	49,0	schwach bis mittel

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Int. ber.	Int. geschätzt
$(42\bar{6}6)$	928,0	931,6	20,0	schwach bis mittel diffus
$(73\bar{1}02)$	930,3		17,0	
$(82\bar{1}01)$	932,9	—	1,1	—
$(54\bar{9}4)$	941,7	941,5	13,0	sehr schwach
$(81\bar{9}3)$	951,4	953,9	27,0	schwach bis mittel diffus
$(90\bar{9}2)$	952,1		15,0	
$(44\bar{8}5)$	955,7		16,0	

Wie eingangs erwähnt, kristallisieren die isotypen Phasen Ti_5Si_3, Ti_5Ge_3 und Ti_5Sn_3 im hexagonalen D 8_8-Gitter[3]. Es war daher die Vermutung naheliegend, daß auch Zr_5Pb_3 diesem Typ angehört. Es gelang auch tatsächlich eine Pulveraufnahme mit den Gitterkonstanten:

$$a = 8{,}51_2\ k\,X \cdot E;\ c = 5{,}85_2\ k\,X \cdot E \text{ und } c/a = 0{,}68_7$$

hexagonal zu indizieren. Die Auslöschungen sind mit dem charakteristischen Raumsystem D^3_{6h} verträglich. Für die Punktlagen 4 Zr in 4 d), 6 Zr in 6 g) und 6 Pb in 6 g) und die Parameter $x = 0{,}25$, $y = 0{,}61$ ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten vorzüglich, wodurch die Isotypie zwischen Ti_5Sn_3 und Zr_5Pb_3 bewiesen ist.

Den *Treibacher Chemischen Werken A.G.* sind wir für die Unterstützung, die sie der Arbeit angedeihen ließen, zu besonderem Dank verpflichtet.

Zur Kenntnis des Henryschen Gesetzes*.

Von

L. Ebert und **F. Kohler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Das Grenzverhalten der Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten von binären Mischungen wird mit besonderer Berücksichtigung der Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes für das Lösungsmittel 1 und des *Henry*schen Gesetzes für den gelösten Stoff 2 diskutiert. Die Grenzneigung $d \ln f_2/dx_2$ ist bei gleichem Molgewicht von 2 im Dampf und in der Lösung *nicht* auf den Wert 0 beschränkt. Die Bedeutung der Aussage, beide Grenzgesetze seien mit vergleichbarer Näherung im gleichen Konzentrationsbereich gültig, wird diskutiert. Es wird eine Begrenzung der Anwendung des Ausdruckes: „*Henry*sches Gesetz" auf bestimmte Mischungstypen vorgeschlagen.

Wir untersuchen in vorliegender Arbeit das *Grenzverhalten* der Partialdrucke p_i bzw. der Aktivitätskoeffizienten f_i einer binären Mischung. Hierbei ist $f_i = p_i/(P_i\, x_i)$ (P_i = Sättigungsdruck, x_i = Molenbruch der Komponente i)[1]; die Betrachtung der Aktivitätskoeffizienten wird mit Vorteil in den Vordergrund der Diskussion gestellt.

* Wesentliche Gedankengänge dieser Arbeit — allerdings ohne genaue Diskussion der Größe A (Abschnitt I) — wurden bereits in der Dissert. *F. Kohler*, Univ. Wien 1950, niedergelegt. Da unsere Ansichten von bewährten Darstellungen der Literatur (z. B. *Guggenheim*[2]) nur in Fragen der Konvention abweichen, sahen wir bis jetzt von einer Veröffentlichung ab. Inkorrekte Darlegungen in neuesten Publikationen (z. B. *Münster*[3]), aber auch die an vielen Stellen unbefriedigende Darstellung des Inhaltes von Abschnitt VI

[1] Wir können vorderhand von einer etwaigen Korrektur für die Nichtidealität der Gasphase absehen.

[2] *E. A. Guggenheim*, Thermodynamics, Amsterdam 1949, S. 240.

[3] *A. Münster*, Z. Elektrochem. **56**, 525 (1952).

Unsere Grenzbetrachtungen wurden über unsere Bitte von Herrn Prof. *A. Huber* hinsichtlich ihrer mathematischen Korrektheit überprüft. Wir sind ihm für seine eingehende Beratung und Kritik außerordentlich viel Dank schuldig. Herr Prof. *A. Huber* wird die von ihm aus diesem Anlaß durchgeführten mathematischen Entwicklungen in Fortführung seiner schon veröffentlichten Arbeiten über die *Duhem-Margules*sche Differentialgleichung[7] gesondert publizieren. Wir verweisen darauf als Beleg für unsere Feststellungen, so daß wir die sonst nötig gewesenen mathematischen Ausführungen hier weitgehend unterdrücken können.

I. Die *Duhem-Margules*sche Differentialgleichung.

Die einzige Aussage, die die Thermodynamik über das Grenzverhalten der interessierenden Größen macht, besteht in der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung, die wir folgendermaßen schreiben:

$$x_1 \cdot d \ln f_1/dx_1 = - x_2 \cdot d \ln f_2/dx_1.^8 \qquad (1)$$

Damit sind die f_i in dem offenen Intervall $0 < x_i < 1$ als differenzierbar vorausgesetzt. Als weitere selbstverständliche Voraussetzung ist das Erfülltsein der Randbedingungen

$$p_i = 0 \text{ für } x_i = 0 \quad \text{und} \quad p_i = P_i \text{ für } x_i = 1 \qquad (2)$$

anzusehen.

Nun betrachten wir speziell die Grenze $x_1 \to 1$, $x_2 \to 0$ und unterscheiden zunächst die folgenden drei Möglichkeiten (3), (4) und (5) für den Grenzwert $\lim_{x_2 \to 0} d \ln f_2/dx_1$:

$$\lim_{x_2 \to 0} d \ln f_2/dx_1 = 0. \qquad (3)$$

dieser Arbeit (vgl. z. B. *Glasstone*[4], sowie *Kortüm* und *Buchholz-Meisenheimer*[5]) in Verbindung mit einer gewissen Verwirrung in der älteren Literatur (z. B. *Ulich*[6]) lassen jetzt eine Klarstellung als nötig erscheinen.

[4] *S. Glasstone*, Thermodynamics for Chemists, 4th pr., New York 1949, S. 337 ff.

[5] *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Berlin 1952, S. 76.

[6] *H. Ulich*, Chemische Thermodynamik, Leipzig 1930, S. 277.

[7] *A. Huber*, Anz. Math.-Nat. Kl. Österr. Akad. Wiss. **1951**, 1; Mh. Chem. **82**, 500 (1951); Sitz.-Ber. IIa d. Math.-Nat. Kl. Österr. Akad. Wiss. **160**, 181 (1951).

[8] Da wir von den Voraussetzungen von Gl. (1): *konst. T* und (annähernd) *konst. P* in der Arbeit nirgends abgehen, schreiben wir die Differentialquotienten nicht partiell.

Mit (1) folgt hieraus: $\lim_{x_1 \to 1} d \ln f_1/dx_1 = 0$, und zwar wird in der Grenze $d \ln f_1/dx_1$ in einer um eins höheren Ordnung Null als $d \ln f_2/dx_1$, sofern die Ordnung des Nullwerdens angebbar ist.

$$\lim_{x_2 \to 0} d \ln f_2/dx_1 = \text{endlich}^9; \tag{4}$$

hieraus folgt ebenfalls: $\lim_{x_1 \to 1} d \ln f_1/dx_1 = 0$.

$$\lim_{x_2 \to 0} |d \ln f_2/dx_1| = \infty; \tag{5}$$

dies führt zu $\lim_{x_1 \to 1} d \ln f_1/dx_1 = \text{unbestimmt} = A$.

$$A = \lim_{x_1 \to 1} d \ln f_1/dx_1 = \lim_{x_2 \to 0} (-x_2 \cdot d \ln f_2/dx_1) = \lim_{x_2 \to 0} (x_2 \cdot d \ln f_2/dx_2) \tag{6}$$

kann hier zunächst alle Werte in dem Intervall $-1 < A < +\infty$ annehmen; alle anderen Werte werden durch die Randbedingung (2) ausgeschlossen. Nur die Fälle $A = -1$ und $A = +\infty$ können unter besonderen Bedingungen zulässig sein. —

Es ist nun von großem Interesse zu untersuchen, welchen Grenzwert in den besprochenen Fällen $\ln f_2$ selbst annimmt. Zunächst folgt für (3) und (4) sofort

$$\lim_{x_2 \to 0} |\ln f_2| \neq \infty. \tag{7}$$

Dagegen ist im Falle der Gültigkeit von (5) eine eigene Untersuchung nötig. Hier ist zunächst für $A = 0$ sowohl (7) als auch

$$\lim_{x_2 \to 0} |\ln f_2| = \infty \tag{8}$$

möglich, wie in Tabelle 1 durch Beispiele belegt wird. Falls aber A endlich ist, muß gelten:

$$d \ln f_2/dx_1 = -A/x_2 + \text{weitere Glieder}, \tag{9}$$

welch letztere — mit x_2 multipliziert — in der Grenze $x_2 \to 0$ verschwinden. Integration von (9) liefert die Bedingung (8). A fortiori gilt (8) für den Sonderfall $A = +\infty$, wie hier nicht näher gezeigt werden soll.

Damit sind also durch Gl. (1) einige Typen von Grenzverhalten ausgewählt, die in Tabelle 1 möglichst übersichtlich zusammengestellt sind. Zu jedem Typ ist ein spezielles Beispiel für $d \ln f_2/dx_1$ *in der Grenze kleinster x_2-Werte* beigegeben.

Diese Klassifizierung der Möglichkeiten ist der einzige Beitrag der Thermodynamik zu dem behandelten Problem. Eine theoretische Aussage, welcher Typ einer bestimmten Klasse von Mischungen zuzuordnen ist, erfordert Modellvorstellungen.

[9] Unter endlich werde im folgenden immer $\neq 0$ *und* $\neq \infty$ verstanden.

Tabelle 1. Die verschiedenen Typen des Grenzverhaltens der Aktivitätskoeffizienten.

Typ	$\lim_{x_2 \to 0} \lvert d \ln f_2/dx_1 \rvert$	$\lim_{x_1 \to 1} d \ln f_1/dx_1 = A$	$\lim_{x_2 \to 0} \lvert \ln f_2 \rvert$	Beispiel: $d \ln f_2/dx_1 =$
I	0	0	$\neq \infty$	$c \cdot x_2^n + \ldots$ (mit $n > 0$)
II	endlich	0	$\neq \infty$	$c + \ldots$ ($n = 0$)
III	∞	0	$\neq \infty$	$c \cdot x_2^n + \ldots$ (mit $-1 < n < 0$)
IV	∞	0	∞	$c/(x_2 \ln x_2) + \ldots$
V	∞	endliche Werte $\gtrless_{(=)} -1$	∞	$-A/x_2 + \ldots$ ($n = -1$)
VI	∞	$+\infty$	∞	$c \cdot x_2^n + \ldots$ (mit $-2 < n < -1$; $c < 0$)

II. Modellvorstellungen zur Ermittlung des Typs.

Typ I werden wir am Schlusse der Arbeit gesondert besprechen; er wurde zuerst hervorgehoben und diskutiert aus Anlaß eigener Messungen[21] an Nichtelektrolytlösungen.

Typ II entspricht dem bisher allgemein (zu *A. Münsters* gegenteiliger Ansicht vgl. Abschnitt V!) als normal angesehenen Verhalten der Nichtelektrolytmischungen. Während ihm entsprechendes experimentelles Material schon seit langer Zeit bekannt ist[10, 11], wurde die hiezugehörige Modellvorstellung erst viel später[12, 3] gebildet. Die wesentliche Voraussetzung ist die *Abwesenheit* weitreichender zwischenmolekularer Wechselwirkungskräfte zwischen den verdünnt gelösten Teilchen von Stoff 2.

Typ III entspricht dem Verhalten von *Ionen*lösungen. Die zugrunde liegende Vorstellung ist die der *Debye-Hückel*schen Theorie, also die *Anwesenheit* weitreichender Kräfte zwischen den verdünnt gelösten Teilchen.

Die Typen IV und VI wurden bisher unseres Wissens in der Literatur nicht erwähnt; beide Typen scheinen keine physikalische Bedeutung zu haben.

Typ V entspricht dem in der Literatur mehrfach (z. B. Anm. 3) behandelten Falle, daß das Molekulargewicht der hochverdünnt vor-

[10] *F. M. Raoult*, Z. physik. Chem. **2**, 353 (1888).

[11] *J. v. Zawidzki*, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

[12] *E. A. Guggenheim*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **135**, 181 (1932). — *R. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics, repr. Cambridge 1949, S. 370. Doch sind hier nur die Voraussetzungen angegeben, die Typ II *und (implizite!) auch* Typ I von den anderen Typen abgrenzen.

iegenden Komponente 2 in der liquiden Phase von dem Molekulargewicht des gleichen Stoffes 2 in der Gasphase verschieden ist, daß also bei der Lösung des Dampfes eine Assoziation oder Dissoziation erfolgt. Praktisch st aber dieser Fall nur durch die Normierung der Aktivitätskoeffizienten pedingt und ohne grundsätzliche Bedeutung[13]: In genügend verdünnter Lösung ist *jedes* Assoziations- oder Dissoziationsgleichgewicht — eine endliche Gleichgewichtskonstante vorausgesetzt — praktisch vollkommen auf die Seite der Dissoziation verschoben[14]. Normiert man nun die Aktivitätskoeffizienten auf die *dissoziierten* Partikel als „resistente Gruppen" im Sinne von *W. Schottky*[15], so hat man immer für die hochverdünnt vorliegende Komponente in der liquiden Phase dasselbe Molgewicht wie in der — eventuell fiktiven — Gasphase.

III. Übertragung auf die Partialdruckkurve.

Aus $p_i = P_i \cdot x_i \cdot f_i$ folgt

$$dp_i/dx_i = P_i\,(f_i + x_i \cdot df_i/dx_i) = P_i\, f_i\,(1 + x_i \cdot d \ln f_i/dx_i). \qquad (10)$$

Daraus folgt für den Grenzfall $x_1 \to 1$ allgemein [mit der durch Gl. (6) definierten Abkürzung A]:

$$\lim_{x_1 \to 1} dp_1/dx_1 = P_1\,(1 + A); \qquad (11)$$

speziell für die Typen I, II, III und IV ($A = 0$) ergibt sich

$$\lim_{x_1 \to 1} dp_1/dx_1 = P_1, \qquad (12)$$

also das *Raoult*sche *Gesetz*.

Ebenso führt (10) für den verdünnt gelösten Stoff 2 auf

$$\lim_{x_2 \to 0} dp_2/dx_2 = P_2 \cdot \lim_{x_2 \to 0} f_2 \cdot (1 + A); \qquad (13)$$

speziell für die Typen I, II und III ($A = 0$, $\lim_{x_2 \to 0} f_2 =$ endlich) — *jedoch nicht für IV* — auf

$$\lim_{x_2 \to 0} dp_2/dx_2 = \text{endlich}. \qquad (14)$$

für IV — a fortiori für V und VI — wird $\lim_{x_2 \to 0} dp_2/dx_2 = \infty$ oder $= 0$;

---

[13] Vgl. auch *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik, übers. von *Redlich*, Wien 1927, S. 197, Anm.

[14] Daß sich bei Annahme von Assoziation einer Komponente einer nichtelektrolytmischung Typ II ergibt, solange die Assoziationskonstante endlich ist, folgt z. B. aus *G. S. Rushbrooke*, Introduction to Statistical Mechanics, Oxford 1949, S. 230ff. für den Fall der Dimerisation in einer fast idealen Lösung, und aus *O. Redlich* und *A. T. Kister*, J. Chem. Physics **15**, 849 (1947) für den Fall kontinuierlicher Assoziation.

[15] Thermodynamik, Berlin 1929, S. 140, 179. Hier wird auch auf die Frage der eventuellen Solvatation gelöster Teilchen hingewiesen.

$\lim_{x_2 \to 0} dp_2/dx_2 = \infty$ gilt auch, was hier nicht gezeigt werden soll, für den Spezialfall, daß $A = -1$ und daß gleichzeitig die Randbedingung (2) nicht verletzt ist.

IV. Das *Henry*sche Gesetz.

Historisch stammt der Ausdruck *Henry*sches Gesetz aus Beobachtungen der Gaslöslichkeit[16]. Hierfür wird es geschrieben:

$$p_i = k \cdot x_i, \tag{15}$$

das heißt die molare Konzentration des Gases in der Lösung ist proportional dem Partialdruck in der Gasphase. In einfacher Weise kann die Gültigkeit von (15), bzw. die Konstanz von k über einen endlichen Konzentrationsbereich theoretisch nur interpretiert werden, wenn unter k die gemessene oder extrapolierte Fugazität[17] der reinen Komponente i verstanden wird; damit wird (15) der Ausdruck für das über den ganzen Konzentrationsbereich gültige *Raoult*sche Gesetz (Fall der idealen Mischbarkeit), angewandt auf den speziellen Fall einer stark flüchtigen Komponente. $1/k$ ist dann ein Maß für die konstante Löslichkeit des Dampfes in der betreffenden Mischung.

Da für Typ I, II und III die Gl. (14) gilt und in der Nähe eines Berührungspunktes eine (differenzierbare) Kurve immer mit der entsprechenden Näherung durch die Tangente ersetzt werden kann, kann man auch hier in der Grenze $x_i \to 0$ in Analogie zu (15) schreiben:

$$p_i \simeq P_i \, x_i \lim_{x_i \to 0} f_i \Big) = K_0 \, x_i; \tag{16}$$

K_0 ist hier endlich und konstant.

Wann die Übertragung des *Henry*schen Gesetzes auf nichtideale Mischungen erstmalig geschah, konnten wir bisher nicht ermitteln. Die Schreibart (16) ist insbesondere dann nicht inkorrekt, wenn man dazusagt — wie *Guggenheim*[2] es tut —, daß über den Grad der Approximation der Kurve durch die Tangente von vornherein keine Aussage möglich ist. Doch kann ohne solche Vorsicht obige Schreibung leicht Anlaß zu Mißverständnissen geben, vor allem, wenn nachlässigerweise das Zeichen „genähert gleich" durch das Gleichheitszeichen ersetzt wird. Denn in der allgemeinen Form

$$p_i = P_i \, f_i \cdot x_i = K \cdot x_i \tag{17}$$

ist natürlich K *selbst eine Funktion von* x_i. Die Abhängigkeit der Funktion K von x_i in der Grenze kleiner x_i ist *nur* bei Typ I *verschwindend* bei Typ II ist sie von endlicher, *oft recht beachtlicher* Größe, bei Typ III muß sie schließlich *unendlich* groß sein.

[16] *W. Henry*, Phil. Trans. **29** (1803); Ann. Physik (1) **20**, 147 (1805).
[17] *J. H. Hildebrand*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1452 (1916).

V. Kritik der Darstellung *Münsters*[3].

Die Gefährlichkeit der Schreibweise (16) des *Henry*schen Gesetzes wird bestens illustriert durch eine neue Publikation *A. Münsters*[3], in der aus (16) ohne weitere Zusatzannahmen auf das Bestehen der Bedingung $\lim_{x_2 \to} d \ln f_2/dx_1 = 0$, also auf Typ I geschlossen wird. Typ II dürfte nach *Münster* gar nicht existieren. Obwohl die Unrichtigkeit dieser Folgerung schon aus unseren bisherigen Ausführungen hervorgeht, soll der Wichtigkeit der Sache wegen näher auf die Darstellung *Münsters* eingegangen werden.

Münster geht von einem auf Nichtelektrolyte zugeschnittenen Potenzreihenansatz aus, der, auf Aktivitätskoeffizienten übertragen, Typ II ergäbe. Für die Betrachtung der Grenzgesetze rechnet er aber nur mit den ersten Gliedern der Potenzreihen, was so lange korrekt bleibt, als er nicht die *Grenzsteigung* des Aktivitätskoeffizienten diskutiert. Für diese Diskussion hätte er jedoch, da sie eine Differentiation beinhaltet, ein Glied der Potenzreihe mehr berücksichtigen müssen.

Explizit: Hätte *Münster* — korrekterweise — geschrieben statt (66a):

$$\varphi_2^* = A + B \cdot \ln y_2 + C \cdot y_2 + \text{höhere Potenzen von } y_2,$$

und statt (82):

$$\lim_{y_2 \to 0} \Delta\mu_2^* = A^* + B^* T \cdot \ln y_2 + C\, y_2,$$

so hätte er — alle anderen Formeln ungeändert — an Stelle von (103) erhalten:

$$\ln f_2 = \ln k^* + (B' - 1) \ln x_2 + B' \ln (M_2/M_1^G) + \frac{M_2^G \cdot M_2 \cdot C}{M_1^G \cdot R \cdot T} \cdot x_2.$$

Setzt man in dieser Formel den Koeffizienten von x_2 gleich C', so folgt daraus an Stelle von (105):

$$d \ln f_2/dx_2 = (B' - 1) \cdot 1/x_2 + C'.$$

Speziell für $B' = 1$ $(M_2 = M_2^G)$ gilt daher:

$$d \ln f_2/dx_2 = C',$$

und nicht Null, wie *Münster* behauptet.

VI. Zusammenhang zwischen *Henry*schem und *Raoult*schem Gesetz.

In der Literatur wird mehrfach (z. B. Anm. 4 und 5) die Meinung vertreten, allgemein gelte auf Grund der *Duhem-Margules*schen Gleichung das *Henry*sche Gesetz in der Schreibung $p_2 = K_0 \cdot x_2$ für den verdünnt gelösten Stoff 2 über den *gleichen* Konzentrationsbereich mit *derselben* Näherung wie das *Raoult*sche Gesetz $p_1 = P_1 \cdot x_1$ für die andere

Komponente der Mischung, das Lösungsmittel. Daß dies nicht allgemein richtig sein kann, zeigt schon allein der Hinweis auf Typ IV, für den wohl das *Raoult*sche Gesetz (12), nicht aber das *Henry*sche Gesetz (14 bzw. (16) gilt, wie aus Abschnitt III dieser Arbeit ersichtlich. Der wahre Kern an der in obiger Formulierung unrichtigen Darstellung ist, daß *bei den Typen I, II und III* die *Henry*sche wie die *Raoult*sche Grenztangente die zugehörigen p_i-Kurven in gleicher Ordnung berühren[18, 19]. Es sind daher die Absolutabweichungen $p_i - \bar{p}_i$ (der Querstrich soll die nach dem jeweilig anzuwendenden Grenzgesetz berechneten Werte bezeichnen) wie die Relativabweichungen der Steigungen $\Delta_2 = (p_i' - \bar{p}_i')/\bar{p}_i'$ in beiden Grenzbereichen von derselben Größenordnung. Die *Relativabweichungen* der *Partialdrucke* — auf diese kommt es bei der Diskussion des Gültigkeitsbereiches doch wohl an —, gegeben durch $\Delta_1 = (p_i - \bar{p}_i)/\bar{p}_i$, unterscheiden sich jedoch in beiden Grenzbereichen um eine Größenordnung.

Zur Illustration der tatsächlichen Verhältnisse diene folgende einfache Rechnung: Wir nehmen an

$$p_1 = P_1 x_1 \cdot e^{x_2^2}; \qquad p_2 = P_2 x_2 \cdot e^{x_1^2}. \tag{18}$$

(18) entspricht der ersten Näherung in der Theorie der streng regulären Mischungen und ist natürlich in Übereinstimmung mit der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung. Der Maximalwert des Aktivitätskoeffizienten beträgt $e = 2{,}718$, was eine deutlich, aber nicht zu stark

Tabelle 2. Gültigkeitsbereich von *Raoult*schem und *Henry*schem G

	$x_1 = 0{,}95$; $x_2 = 0{,}05$		$x_1 = 0{,}90$; $x_2 = 0{,}10$	
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 1$	$i =$
p_i nach (18)	$1{,}0025 \cdot P_1 x_1$	$2{,}466 \cdot P_2 x_2$	$1{,}010 \cdot P_1 x_1$	$2{,}248 \cdot$
$\bar{p}_i$	$P_1 x_1$	$2{,}718 \cdot P_2 x_2$	$P_1 x_1$	$2{,}718 \cdot$
$\lvert\Delta_1\rvert$ in %	**0,25**	**9,4**	**1,0**	**17,**
dp_i/dx_i nach (18)	$1{,}003 \cdot 0{,}90 \cdot P_1$	$2{,}47 \cdot 0{,}90 \cdot P_2$	$1{,}01 \cdot 0{,}82 \cdot P_1$	$2{,}25 \cdot 0,$
$d\bar{p}_i/dx_i$	P_1	$2{,}718 \cdot P_2$	P_1	2,7
$\lvert\Delta_2\rvert$ in %	**9,8**	**18,9**	**17,0**	**35,**
$d \ln p_i/d \ln x_i$ nach (18)	0,905	0,905	0,82	0,
$d \ln \bar{p}_i/d \ln x_i$	1	1	1	1
$\lvert\Delta_3\rvert$ in %	**9,5**	**9,5**	**18,0**	**18,**

[18] Zum Begriff „Ordnung einer Berührung" vgl. *A. Duschek*, Vorlesungen über höhere Mathematik, Bd. I, Wien 1949, S. 247.

[19] Und zwar erfolgt die Berührung bei Typ II und III in erster, bei in höherer Ordnung.

nichtideale Mischung bedeutet. Wir errechnen nun nach (18) die prozentuale Abweichung von den durch die Grenzgesetze gegebenen Werten; hierbei entspricht in Tabelle 2 den Kolonnen $i = 1$ der *Raoult*sche, $i = 2$ der *Henry*sche Grenzbereich.

Die Darstellung eines „gleichen" Gültigkeitsbereiches der beiden Grenzgesetze beruht offenbar auf der fehlerhaften Interpretation der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung in der Schreibweise:

$$d \ln p_1 / d \ln x_1 = d \ln p_2 / d \ln x_2. \tag{19}$$

Im Falle der Gültigkeit der beiden Grenzgesetze nehmen beide Differentialquotienten in der Grenze den Wert 1 an. Jedoch ist man nicht berechtigt, aus $\lim_{x_2 \to 0} d \ln p_2 / d \ln x_2 = 1$ die Gültigkeit des *Henry*schen Gesetzes (14) bzw. (16) zu folgern. Denn für $x_2 = 0$, $p_2 = 0$ existiert der Differentialquotient $d \ln p_2 / d \ln x_2$ nicht; man kann eben nur von dem Grenzwert $\lim_{x_2 \to 0} d \ln p_2 / d \ln x_2 = \lim_{x_2 \to 0} (dp_2/dx_2)/(p_2/x_2)$ sprechen. Dieser Grenzwert wird aber für $dp_2/dx_2 = 0$ oder $dp_2/dx_2 = \infty$ *unbestimmt*, und *kann* daher, wie oben im Falle des Typs IV, auch den Wert 1 annehmen. Hält man sich weiter vor Augen, daß $\ln p_i / d \ln x_i = (dp_i/dx_i)/(p_i/x_i)$ das *Verhältnis des Anstieges* der *Tangente* zu dem der *Sehne*, wie sie in Abb. 1 eingezeichnet sind, bedeutet, so sieht man ein, daß die Abweichung des Ausdruckes $d \ln p_i / d \ln x_i$ vom Wert 1 — *also* Δ_3 *der Tabelle 2* — *nicht gleichbedeutend* ist mit der Abweichung vom *Raoult*schen oder vom *Henry*schen Gesetz. Vielmehr gilt

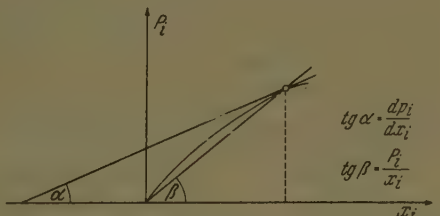


Abb. 1. Zur Veranschaulichung von $d \ln p_i / d \ln x_i$.

$$\ln p_i / d \ln x_i = 1 + \Delta_3 = \frac{dp_i/dx_i}{p_i/x_i} = \frac{1 + \Delta_2}{1 + \Delta_1} = 1 + \Delta_2 - \Delta_1 - \Delta_1 \Delta_2.$$

Überlegt man sich an Hand der Abb. 1 das Verhältnis der Vorzeichen der einzelnen Δ-Werte, so erhält man in erster Näherung $|\Delta_3| = |\Delta_2| + |\Delta_1|$ auf der *Raoult*schen Seite, dagegen $|\Delta_3| = |\Delta_2| - |\Delta_1|$ auf der *Henry*schen Seite.

VII. Vorschlag zur klaren Definition des *Henry*schen Gesetzes.

Um den auf der Schreibweise (16) beruhenden Mißverständnissen aus dem Wege zu gehen, schlagen wir vor, in Hinkunft in der Mischungs-

theorie mit dem einfachen Ausdruck „*Henry*sches Gesetz" die Formulierung

$$\lim_{x_2 \to 0} d \ln f_2/dx_2 \neq \infty \qquad (20)$$

zu bezeichnen. Das *Henry*sche Gesetz in dieser Formulierung (20) ist gleichbedeutend mit der Zuordnung der Mischung zu *Typ I oder II*. Die Formulierung (20) bedeutet gegenüber der ebenfalls in der Literatur vorkommenden Formulierung (14) eine Einschränkung. Denn (14) oder die gleichwertige Formulierung (7) ist auch noch mit Typ III verträglich. Doch dürfte die engere Formulierung (20), die das *Henry*sche Gesetz als für Nichtelektrolyte (bzw. Teilchen *ohne* weitreichende Wechselwirkungskräfte) typisch hinstellt, auch eher im Sinne der älteren Nomenklatur liegen, in deren Rahmen wohl meist noch an *Konstanz* von K in (17) gedacht wurde.

Nachdem $x_i/p_i = 1/f_i\, P_i$ ein *Maß* für die *Löslichkeit* eines Dampfes oder Gases (mit der bekannten Einschränkung bezüglich der Konstanz des Druckes) bedeutet, und da f_i bei Typ II in der Grenze kleiner x_i mehr oder weniger stark konzentrationsabhängig ist, kann Gl. (20) *nicht* als Ausdruck eines konstanten Löslichkeitskoeffizienten verstanden werden, nicht einmal für differentielle Konzentrationsbereiche.

Bei Mischungen, die Typ I befolgen, und *nur bei diesen*, hängt hingegen K bzw. $\ln f_i$ für kleine x_i nicht von x_i ab; anders ausgedrückt: hier berührt die Partialdruckkurve die *Henry*sche Grenztangente in höherer Ordnung. Hier kann daher im *Grenzbereich* kleiner Konzentrationen schon von einem *konstanten Löslichkeitskoeffizienten* gesprochen werden. Für diesen Fall wäre auch die Formulierung (16) des *Henry*schen Gesetzes unmißverständlich.

Um diesen Grenzfall, dessen praktische Bedeutung heute allerdings noch nicht abgeschätzt werden kann, besonders hervorzuheben, schlagen wir für das charakteristische Kennzeichen von Typ I:

$$\lim_{x_2 \to 0} d \ln f_2/dx_1 = 0 \qquad (3$$

die Bezeichnung „*Henry*sches Gesetz im engeren Sinne" vor.

VIII. Frage der Existenz von Typ I.

Es ist nun sicher die Frage interessant, wieweit Mischungen von Nichtelektrolyten Typ I und wieweit sie Typ II befolgen.

Alle bisherigen *Theorien* über nichtideale Mischungen sprechen für Typ II.

Das bis Ende 1950 zu dieser Frage von anderen Autoren veröffentlichte *experimentelle* Material ist äußerst dürftig. Bis dahin stellte zumindest kein Experimentator einen Gegensatz zu den theoretischen Annahmen fest. Wir wollen hier nur interessehalber zeigen, daß man auch aus den Literaturdaten über Gaslöslichkeit nichts über diese Frage schließen kann, weil die für dieses Problem zur Verfügung stehenden Daten zu ungenau sind. In Abb. 2 haben wir die Aktivitätskoeffizienten von Br_2 des Systems Br_2—CCl_4 nach Messungen von *Lewis* und *Storch*[20] aufgetragen. Sowohl die Namen der Autoren wie die analytische Bestimmung von Br_2 bürgen für eine relativ hohe Genauigkeit. Dennoch kann man nach den Meßpunkten unmöglich zwischen Typ I (durch eine horizontale Gerade approximiert) und Typ II (strichlierte Kurve) unter-

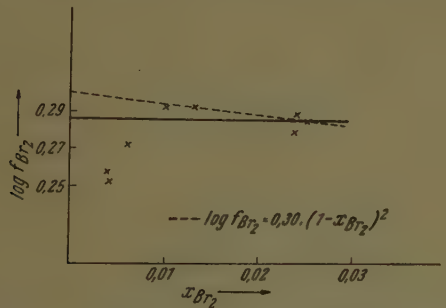


Abb. 2. Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Br_2 in CCl_4 für kleine Br_2-Konzentration nach Messungen von *Lewis* und *Storch* (25° C).

scheiden. Die drei Punkte bei den kleinsten x-Werten zeigen wohl sicher das Anwachsen der systematischen Versuchsfehler.

Wir glauben, die ersten[21] gewesen zu sein, die auf Grund eigener, und zwar genauerer Meßdaten, als sie früher im Grenzbereich zur Verfügung standen, die Vermutung äußern konnten, daß möglicherweise Mischungen von Nichtelektrolyten auch Typ I befolgen können. Ob es sich hierbei um Sonderfälle oder um ein mehr oder weniger allgemeines Verhalten handelt, können nur weitere entsprechend genaue Messungen lehren. Wir sind uns dessen bewußt, daß das Verhalten von Typ I im Gegensatz zu allen bisher bekanntgewordenen molekulartheoretisch-statistischen Mischungstheorien steht; von der in [21], S. 73—77 ausführ-

[20] *G. N. Lewis* und *H. Storch*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2553 (1917). — *Lewis* und *Randall*, loc. cit., 222.

[21] *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 63 (1951). — Vgl. auch den Bericht eines Vortrages, gehalten am 10. Oktober 1952 auf der Generalversammlung des VÖCh. in Graz, von *F. Kohler*, Österr. Chem.-Ztg. **53**, 263 (1952).

lich genug behandelten Diskrepanz zu der *Margules*schen Lösung der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung ganz abgesehen. So reizvoll es ist, Modellvorstellungen zu entwickeln, die im Sinne des Abschnittes II unseren Befund theoretisch erklären können, glauben wir es der Tragweite solcher Vorstellungen schuldig zu sein, darüber erst später, nach Abschluß weiterer experimenteller Untersuchungen zu berichten.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Priv.-Doz. Dr. *A. Münster*, Frankfurt (Main), dem wir unser Manuskript zusandten, hat uns liebenswürdigerweise mitgeteilt, daß er unseren Ausführungen über die Zulässigkeit von Typ II bei Nichtelektrolyten zustimmt und daß er in der Z. Elektrochem. zu unseren Bemerkungen Stellung nehmen wird.

Enolhalogenide des Testosterons*.

Von

F. Galinovsky, E. Kerschbaum und H. Janisch.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem wissenschaftlichen Laboratorium der Fa. Sanabo, Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 30. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

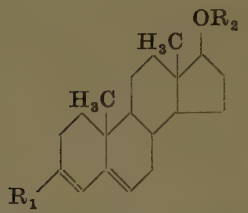
Durch Umsetzung von Testosteron mit α-Brompropionylbromid bei Wasserbadtemperatur wird in guter Ausbeute das Enolbromid des Monoesters, bei dessen Verseifung das des Testosterons erhalten. Die analogen Chlorverbindungen werden dargestellt. Die UV-Absorptionsspektren und die Hydrierungsergebnisse beweisen die angenommenen Strukturen.

Während bei der Umsetzung von Testosteron mit α-Brompropionylbromid bei Zimmertemperatur in Benzin der normale Monoester entsteht[1], wurde beim Erhitzen von Testosteron in überschüssigem α-Brompropionylbromid am Wasserbad in guter Ausbeute eine in Alkohol schwerlösliche Verbindung vom Schmp. 169° und der Molekularformel $C_{22}H_{30}O_2Br_2$ erhalten, die sich mit alkohol. Lauge zu einer Verbindung vom Schmp. 148° und der Formel $C_{19}H_{27}OBr$ verseifen ließ. Es lag also in der Verbindung vom Schmp. 169° ein Monoester vor, der noch ein weiteres Bromatom enthielt, das unter Eliminierung eines O-Atoms eingetreten war. Es lag nahe anzunehmen, daß es sich bei dem Ester um das Enolbromid des Testosteron-α-brompropionats, also um das 3-Brom-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol-α-brompropionat (I), bei dem Verseifungsprodukt um das Enolbromid des Testosterons, das 3-Brom-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol (II) handelte.

---

* Herrn Dr. *Karl Stosius*, Inhaber der Fa. Sanabo, Wien, zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *K. Miescher, H. Kägi, C. Scholz, A. Wettstein* und *E. Tschopp*, Biochem. Z. **294**, 39 (1937).



I: $R_1 = Br$, $R_2 = OC \cdot CHBr \cdot CH_3$
II: $R_1 = Br$, $R_2 = H$
III: $R_1 = Cl$, $R_2 = OC \cdot CHCl \cdot CH_3$
IV: $R_1 = Cl$, $R_2 = H$

Wir führten die gleiche Reaktion auch mit Testosteron und α-Chlorpropionylchlorid durch und erhielten in analoger Weise, aber in geringerer Ausbeute als bei den Bromverbindungen, die entsprechenden Chlorderivate, denen danach die Formeln III und IV zukämen.

Enolester des Testosterons wurden durch Erhitzen mit Säureanhydriden und Säurechloriden schon vor längerer Zeit dargestellt[2], Enolhalogenide sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Wohl wurde aber Cholestenon durch Erhitzen mit Benzoylchlorid im Bombenrohr in das 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-cholestadien übergeführt[3]. Weiters wurde aus Δ^4-Androsten-3,17-dion mit Acetylchlorid das 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-on erhalten[4]. Diese Verbindung und die Enolester des Cholestenons und Testosterons enthalten die beiden konjugierten Doppelbindungen über die Ringe A und B verteilt, wie die mit ihnen durchgeführten Reaktionen[5] und die Absorptionsspektren[6] zeigten. Bei der Enolisierung trat in allen untersuchten Fällen also eine Umlagerung der Doppelbindungen in die stabilere 3,4; 5,6-Stellung ein.

Zum sicheren Beweis für die angegebenen Strukturen I bis IV, in welchen dementsprechend die beiden Doppelbindungen auch in den Ringen A und B angenommen sind, haben wir die UV-Absorptionsspektren der Enolhalogenide des Testosterons aufgenommen und eine Hydrierung des Bromandrostadienols, bei der auch das Brom reduktiv entfernt wurde, durchgeführt.

Bei der Hydrierung des Testosteron-enolbromids (II) in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator wurden 3 Mole Wasserstoff aufgenommen und ein bromfreies Produkt erhalten. Das Hydrierungsprodukt war ein Isomerengemisch, aus dem durch chromatographische Trennung eine geringe Menge Androstan-17-ol[7] gewonnen werden konnte. Haupt-

[2] *L. Ruzicka* und *W. H. Fischer*, Helv. Chim. Acta **19**, 806, 1371 (1936). — *U. Westphal*, Naturwiss. **24**, 696 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2128 (1937). — *H. H. Inhoffen*, ibid. **69**, 2144 (1936).

[3] *L. Ruzicka* und *W. H. Fischer*, Helv. Chim. Acta **19**, 806 (1936).

[4] *S. Kuwada, M. Miyasaka* und *S. Yosiki*, Chem. Zbl. **1938 II**, 1611.

[5] *H. H. Inhoffen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2144 (1936). — *U. Westphal*, ibid. **70**, 2128 (1937).

[6] *K. Dimroth*, Angew. Chem. **52**, 545 (1939). — *H. Dannenberg*, Abh. Preuß. Akad. Wiss., math.-nat. Kl. Nr. 21 (1939).

[7] *T. Reichstein*, Helv. Chim. Acta **19**, 979 (1936). — *H. Kägi* und *K. Miescher*, ibid. **22**, 694 (1939).

sächlich entstand die C_5-cis-Verbindung. Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen auch die Hydrierung des 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-cholestadiens durchgeführt. Dabei entstand sichtlich mehr Cholestan als Koprostan, also mehr trans-Verbindung. Der sterische Verlauf der Hydrierung an C_5 scheint also von der Art der Seitenkette an C_{17} beeinflußt zu sein, eine Feststellung, die auch vor kurzem *Inhoffen*[8] an Hand eines größeren Versuchsmaterials gemacht hat.

Die Lage der Absorptionsmaxima um 240 mμ bei den Enolhalogeniden des Testosterons ebenso wie beim 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-cholestadien (Abb. 1) ist beweisend für die Anordnung der Doppelbindung in beiden Ringen gemäß den Formeln I bis IV. Wenn die Doppelbindungen im Ring A vorlägen, wären um 20 bis 40 mμ langwelligere Maxima zu erwarten[6]. Die Spektren zeigen auch die bathochrome Wirkung der Halogenatome gegenüber den halogenfreien Dienen (z. B. $\Delta^{3,5}$-Cholestadien: $\lambda_{max} = 234$ mμ), die beim Brom noch etwas größer ist als beim Chlor. Im Verein mit dem Hydrierungsergebnis beweisen die UV-Absorptionsspektren hinlänglich die für die bei der Umsetzung des Testosterons mit den beiden Säurehalogeniden entstandenen Verbindungen und ihre Verseifungsprodukte angenommenen Formeln I bis IV.

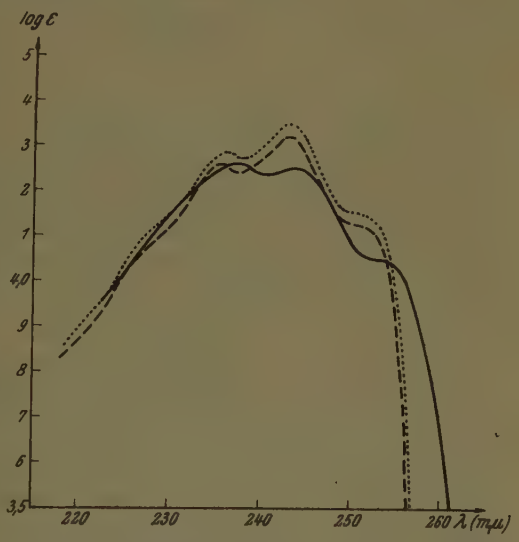


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Hexan: —— 3-Brom-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol, – – – 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol, ... 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-cholestadien.

Das Testosteron-enolbromid-α-brompropionat (I) erwies sich an kastrierten Ratten im Vesiculardrüsentest als unwirksam.

Experimenteller Teil.

3-Brom-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol-α-brompropionat (I).

0,7 g Testosteron wurden in 5 ml frisch destilliertem α-Brompropionylbromid (Sdp. 155°) gelöst und die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn.

[8] *H. H. Inhoffen, G. Stoeck, G. Kölling* und *U. Stoeck*, Ann. Chem. **568**, 52 (1950).

am Wasserbad gelinde erwärmt. Sie färbte sich im Laufe des Erhitzens ziemlich dunkel. Das Säurebromid wurde nun im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der dunkelgefärbte, kristallinisch erstarrte Rückstand mit absol. Alkohol gut durchgearbeitet, wobei die gefärbten Anteile in Lösung gingen und eine rein weiße, in kaltem Alkohol schwerlösliche Substanz (0,77 g) zurückblieb. Beim Umlösen aus Aceton-Alkohol wurden 0,6 g der Verbindung I erhalten, die in schönen Nadeln kristallisierte und bei 169 bis 170° schmolz*. Aus der Mutterlauge kristallisierten noch 0,12 g Substanz vom gleichen Schmp. Insgesamt 0,72 g reiner Ester, das sind 61% d. Th.

$C_{22}H_{30}O_2Br_2$. Ber. C 54,33, H 6,22, Br 32,87. Gef. C 54,33, H 6,27, Br 32,93.

3-Brom-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol (II).

0,6 g Ester (I) wurden mit 20 ml 1 n alkohol. KOH 1 Std. am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten das Verseifungsprodukt durch Wasserzusatz in kristalliner Form gefällt. Die abgesaugte und mit Alkohol-Wasser 1 : 1 gewaschene Substanz wog 0,45 g. Beim Umlösen aus Aceton unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser wurden 0,36 g analysenreine Verbindung II mit einem Schmp. von 148 bis 149° erhalten.

$C_{19}H_{27}OBr$. Ber. C 64,95, H 7,75. Gef. C 64,99, H 7,81.

3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol-α-chlorpropionat (III).

0,5 g Testosteron wurden in 9,0 ml α-Chlorpropionylchlorid (Sdp. 112°) gelöst und 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die rotbraun gefärbte Lösung wurde im Vak. eingedampft, das zurückgebliebene Öl in Aceton gelöst, mit Alkohol bis zur Trübung versetzt und bei 0° stehen gelassen. Der ausgefallene Ester (0,55 g) war durch dunkel gefärbte Verharzungsprodukte verunreinigt und konnte durch Umlösen nicht rein erhalten werden. Die Reinigung gelang aber durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Die Substanz wurde in Benzin-Benzol 1 : 1 gelöst und unter Verwendung des gleichen Lösungsmittelgemisches durch eine Säule (11 × 1,2 cm) von Al_2O_3 (Merck) geschickt. Während die braunen Produkte am oberen Ende der Säule haften blieben, wurden aus dem Eluat nach Abdampfen des Lösungsmittels 0,2 g einer fast farblosen kristallinen Verbindung erhalten, die nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 156° schmolz. Nach nochmaligem Umlösen aus wenig Aceton lag der Schmp. bei 157°. Die Verbindung war dann analysenrein.

$C_{22}H_{30}O_2Cl_2$. Ber. C 66,49, H 7,61, Cl 17,85. Gef. C 66,84, H 7,74, Cl 18,13.

Bei einem Versuch, aus Testosteron und Benzoylchlorid im Bombenrohr (Wasserbadtemp.) das 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol-benzoat herzustellen, wurde dieser Ester in ebenso geringer Ausbeute wie das α-Chlorpropionat erhalten.

3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol (IV).

0,14 g des reinen Esters (III) wurden mit 7 ml 1 n alkohol. KOH 1 Std. am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser angespritzt und im Eisschrank kristallisieren gelassen. Das schwach gelb gefärbte Roh-

* Die Schmelzpunkte wurden im Vak.-Röhrchen bestimmt.

produkt wurde 2mal aus Alkohol-Wasser umgelöst: Weiße Nadeln, die bei 148° schmolzen.

$C_{19}H_{27}OCl$. Ber. C 74,36, H 8,87. Gef. C 74,37, H 8,92.

Hydrierung von 3-Brom-$\Delta^{3,5}$-androstadien-17-ol.

0,31 g Bromandrostadienol wurden in 15 ml Eisessig mit Pt (aus 0,12 g PtO_2) hydriert. Nach 8 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet (18°, 745 Torr). Der Verbrauch betrug 57 ml, während für eine Aufnahme von 3 Molen H_2 ein Verbrauch von 59 ml H_2 berechnet war. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Eisessiglösung mit Wasser versetzt, die milchigtrübe Flüssigkeit mit Äther ausgezogen und die äther. Lösung zur Entfernung der Essigsäure mit Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein öliges Stereoisomerengemisch (0,26 g), das nach längerem Stehen im Eisschrank wohl teilweise kristallisierte, aber durch Umlösen nicht getrennt werden konnte. Mit der Methode des flüssigen Chromatogramms konnte dagegen eine Trennung erzielt werden[9].

Chromatographische Trennung der Stereoisomeren: 0,24 g des Gemisches von Androstanol und Ätiocholanol wurden in 50 ml Benzin (Sdp. 40 bis 50°) gelöst und durch eine Säule (12 × 1,5 cm) von Al_2O_3 (Brockmann) geschickt. Zuerst wurde mit Benzin, dann mit Benzol eluiert und das Eluat fraktioniert aufgefangen. 60 ml . . . 0,0 g; 1. Frakt.: 80 ml Benzin . . . 0,18 g; 2. Frakt.: 30 ml Benzol . . . 0,02 g; 3. Frakt.: 50 ml Benzol . . . 0,03 g kristallisierte, weiße Substanz. Die beiden ersten Fraktionen waren ölig.

Frakt. 3 wurde aus wenig Aceton umgelöst. Der Schmp. der in weißen Nadeln kristallisierenden Verbindung lag bei 161 bis 162°, der Mischschmp. mit Androstan-17t-ol[10] vom Schmp. 163 bis 164° bei 162 bis 163°.

Frakt. 1 wurde zur Gewinnung des Ätiocholan-17-ols nochmals chromatographiert. Die Al_2O_3-Säule war 15 cm lang, sonst waren die Bedingungen die gleichen. Eluat: 50 ml Benzin . . . 0,0 g; Frakt. 1: 20 ml Benzin . . . 0,02 g; Frakt. 2: 20 ml . . . 0,05 g; Frakt. 3: 15 ml Benzin (Sdp. 50 bis 60°) . . . 0,03 g; Frakt. 4: 20 ml . . .0,02 g; Frakt. 5: 40 ml Benzol . . . 0,03 g. Alle Fraktionen waren zuerst ölig, kristallisierten aber nach einigem Stehen. Frakt. 1 schmolz am höchsten, aber noch unscharf bei 65 bis 75°. Es wurden die Fraktionen 2 bis 4 wieder vereinigt und nochmals chromatographiert, die Spitzenfraktionen beider Versuche vereinigt und aus Methanol umgelöst. Der Schmp. der Verbindung konnte bis auf 96° gebracht werden. Die Analyse gab im Vergleich zu den berechneten Werten etwas zu tiefe Resultate.

Hydrierung von 3-Chlor-$\Delta^{3,5}$-cholestadien.

0,4 g Chlorcholestadien wurden in 10 ml reinem Dioxan mit 0,16 g PtO_2, das in 5 ml Eisessig aushydriert worden war, mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 8 Stdn. war die Hydrierung nach einer Aufnahme von 3 Molen H_2 beendet. Das ausgefallene Hydrierungsprodukt wurde mit Äther gelöst

---

[9] Siehe chromatographische Trennung von Koprosterin und Cholestanol: *A. v. Christiani* und *Valerie Eck*, Z. physiol. Chem. 280, 127 (1944).

[10] Für die Überlassung von Androstan-17t-ol danken wir Herrn Direktor Dr. *K. Miescher*, Basel, herzlichst.

und die Lösung vom Katalysator abfiltriert. Dann wurden Eisessig und Dioxan im Vak. bis auf wenige ml abdestilliert. Die auf Zusatz von Wasser erhaltene milchige Trübung wurde mit Äther ausgeschüttelt und die saure äther. Lösung mit Sodalösung ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieben 0,37 g eines öligen Gemisches, das mit Aceton zur Kristallisation gebracht werden konnte. 0,34 g, Schmp. 63 bis 65°. Durch 2maliges Umlösen aus Aceton wurden 0,1 g Substanz vom Schmp. 79 bis 80° erhalten. Der Mischschmp. mit Cholestan lag bei der gleichen Temp. Aus den Mutterlaugen konnte noch weiteres Cholestan gewonnen werden.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die Konstitution des Aphyllins.

Von

F. Galinovsky und E. Jarisch.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 29. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.)

Die Konstitution des Aphyllins wird durch einen übersichtlich verlaufenden Abbau im Sinne der Formel II sichergestellt.

Aus der hochsiedenden Alkaloidfraktion von Anabasis aphylla L., einer in Mittelasien verbreiteten Pflanze, wurden von *Orechoff* und *Menschikoff*[1] zwei Alkaloide, das Aphyllidin und Aphyllin, in größerer Menge isoliert und näher untersucht. Das kristallisierte ungesättigte Aphyllidin lieferte bei der katalytischen Hydrierung ein Dihydroprodukt, das mit Aphyllin ($C_{15}H_{24}ON_2$) identisch war[2]. Bei der elektrolytischen Reduktion wurde *d*-Spartein (I) erhalten[2], womit der Beweis erbracht war, daß beide Basen konstitutionell der Sparteingruppe angehören. Für das O-Atom war nach allen Eigenschaften die Bindung in einer Lactamgruppe wahrscheinlich, die auch mit Salzsäure leicht unter Bildung der Aminosäure aufgespalten werden konnte. Nach diesen Ergebnissen war im Aphyllin nur mehr die Stellung der CO-Gruppe im Vierringsystem des Sparteins festzulegen. Mit dieser Frage hat sich *Orechoff*[3] in seiner letzten Arbeit über die beiden Alkaloide befaßt und ohne weitere experimentelle Beweise auf Grund von Erwägungen theoretischer Natur, auf die später noch näher eingegangen wird, dem Aphyllin die Formel II zuerteilt.

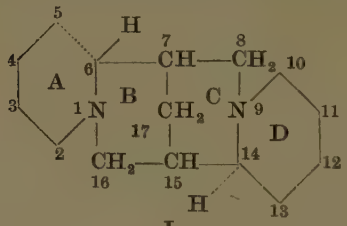
Späth, Galinovsky und *Mayer*[4] haben dann die Chromatographie zur Trennung der beiden Alkaloide herangezogen und die Darstellung

---

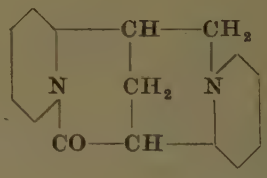
[1] *A. Orechoff* und *G. Menschikoff*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **65**, 234 (1932).
[2] *A. Orechoff* und *S. Norkina*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1845 (1934).
[3] *A. Orechoff*, J. Gen. Chem. U. S. S. R. **7**, 2048 (1937).
[4] *E. Späth, F. Galinovsky* und *M. Mayer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 805 (1942).

der reinen Verbindungen dadurch vereinfacht. Die durch Aufspaltung des Aphyllins erhaltene Aphyllinsäure konnte in kristallisierte Esterhydrate übergeführt werden. In einer weiteren Arbeit[5] wurde bei der durchgreifenden katalytischen Reduktion von Aphyllin und Aphyllidin neben dem als Hauptprodukt entstehenden *d*-Spartein eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 154° und der Molekularformel $C_{15}H_{28}ON_2$ erhalten.

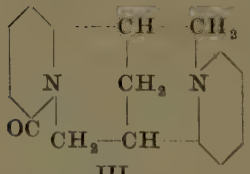
Was nun die Lage der Lactamgruppe im Aphyllin anlangt, so hat *Orechoff* in der schon erwähnten Arbeit[3] aus folgendem Grund die CO-Gruppe in einem Innenring gemäß Formel II angenommen. Wenn das Aphyllin die Struktur III hätte, so wäre es, da es vom Lupanin, das die Konstitution III besitzt, verschieden ist, stereoisomer mit diesem Alkaloid. Wegen der großen Verschiedenheit der Eigenschaften von Lupanin und Aphyllin hielt er dies für wenig wahrscheinlich und zog daher die Formel II für das Aphyllin vor.



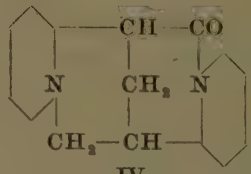
I



II



III



IV

Dabei wurde aber die Tatsache nicht erwähnt und beachtet, daß es noch ein drittes sich vom Spartein ableitendes Lactam gibt, nämlich das Oxospartein[6], das in der Natur nicht aufgefunden wurde, aus Spartein aber durch milde Oxydation dargestellt werden kann. Für das Oxospartein ist die Formel IV durch Synthese[7] und seine Bildung bei der katalytischen Hydrierung[5] des Anagyramids (Oxoanagyrins)[8] sichergestellt. Wenn nun das Aphyllin die Formel II besitzt, ist es stereo-

[5] *F. Galinovsky* und *E. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 132 (1944).

[6] Die Verbindung wurde in der Literatur immer als *Oxy*spartein bezeichnet, enthält aber eine Lactamgruppe und ist daher ein *Oxo*spartein.

[7] *G. R. Clemo*, *W. Morgan* und *R. Raper*, J. Chem. Soc. London **1936**, 1025. — *F. Galinovsky* und *G. Kainz*, Mh. Chem. **77**, 137 (1947).

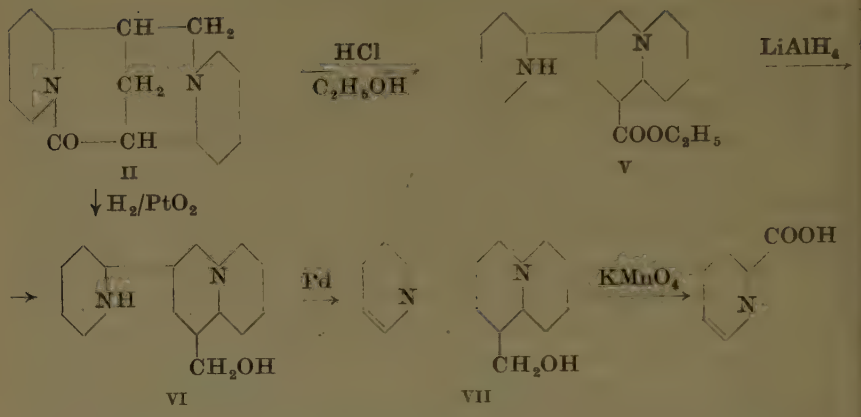
[8] *H. R. Ing*, J. Chem. Soc. London **1933**, 504.

isomer mit Oxospartein. So groß auch die Unterschiede zwischen Lupanin und Aphyllin sein mögen, die zwischen Oxospartein und Aphyllin erscheinen keineswegs geringer. Lupanin läßt sich nicht nach *Hofmann* abbauen, während beim Aphyllin und Aphyllidin der Abbau normal erfolgt. Lupanin ist weit schwerer mit Säuren aufzuspalten als Aphyllin, hat aber mit diesem die leichtere Reduzierbarkeit zu Spartein gemeinsam. Beim Oxospartein verläuft der *Hofmann*sche Abbau analog wie beim Aphyllin, dagegen verhalten sich die beiden Verbindungen bei der Aufspaltung und Hydrierung ganz verschieden. Oxospartein wird katalytisch (mit PtO_2 nach *Adams*) unter Normalbedingungen nicht zum Spartein reduziert, während diese Reduktion beim Aphyllin glatt erfolgt. Auf Grund dieser Verschiedenheiten der Eigenschaften und Reaktionsweisen von Aphyllin und Lupanin einerseits und von Aphyllin und Oxospartein anderseits könnte das Aphyllin ebensogut wie mit Oxospartein auch mit Lupanin stereoisomer sein und die CO-Gruppe im Ring D aufweisen. Eine solche Stereoisomerie ist, wie schon früher ausgeführt wurde[9], aber überhaupt nur dann möglich, wenn im Spartein die beiden H-Atome an C_6 und C_{14} (siehe Formel I) in cis-trans-Stellung zur Methylenbrücke zwischen C_7 und C_{15} stehen. Aus der Tatsache der Existenz von drei sich von Spartein ableitenden Lactamen ergibt sich also auf jeden Fall, ob die CO-Gruppe des Aphyllins im Ring B oder im Ring D liegt, für das Spartein ein Raummodell gemäß Formel I. Ein strenger Beweis für die Lage der Lactamgruppe des Aphyllins war aber, wie auch aus den Ausführungen von *Orechoff* selbst hervorgeht[3], noch zu erbringen.

Zur endgültigen Bestimmung der Stellung der CO-Gruppe im Aphyllin wurde von der Überlegung ausgegangen, daß bei Vorliegen der Konstitution II bei Öffnung des Ringes B der Ring A als in α-Stellung substituierter Piperidinring vorliegen muß, der sich schon unter milden Bedingungen zu einem Pyridinring dehydrieren lassen sollte. Die Oxydation dieser Verbindung würde dann Picolinsäure ergeben. Wenn dagegen das Aphyllin dem Lupanin strukturell gleich wäre, würde man bei der Aufspaltung des Außenringes das tricyclische Gerüst des hydrierten Cytisins, das noch eine Seitenkette in α-Stellung zum sekundären Stickstoff enthält, erhalten. Eine Dehydrierung dieses Stoffes mit Pd-Mohr unter milden Bedingungen (180°) wäre unmöglich, unter schärferen Bedingungen wäre höchstens eine Umlagerung zu erwarten.

Ein zur Dehydrierung geeignetes Produkt schien nun die schon eingangs erwähnte kristallisierte Verbindung zu sein, die von *Galinovsky* und *Stern*[5] bei der Hydrierung des Aphyllidins und Aphyllins mit PtO_2

[9] *J. N. Leonard* und *R. E. Beyler*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2298 (1948). — *F. Galinovsky*, Lupinen-Alkaloide und verwandte Verbindungen, Fortschritte d. Chemie organ. Naturstoffe, Bd. 8, S. 258—260 u. 268. Dort auch alle weiteren Literaturangaben.



als Katalysator als Nebenprodukt erhalten worden war. Diese Base, die 4 H-Atome mehr als das Aphyllin enthält, besitzt nach der *Zerewitinoff*-Bestimmung 2 aktive H-Atome. Es lag nahe anzunehmen, daß es sich dabei um den Alkohol VI handelt, dessen Entstehung so erklärt werden kann, daß bei der Hydrierung des Aphyllins die CO-Gruppe teilweise zur CHOH-Gruppe reduziert wird, worauf sich das Carbinolamin zum Aminoaldehyd umlagert, der weiter zum Aminoalkohol reduziert wird. In dieser Weise verlaufende Reduktionen von Lactamen sind bereits beobachtet worden[10]. Eine Verbindung von der Formel VI mußte nun auch aus dem Aphyllinsäureester V (immer bei Annahme der Struktur II für das Aphyllin) bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ entstehen. Bei der Reduktion des aus Aphyllin hergestellten Aphyllinsäure-äthylesters[4] mit $LiAlH_4$ wurde tatsächlich in guter Ausbeute eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 154° erhalten, die mit dem Hydrierungsprodukt von Aphyllin identisch war. Dieser Aminoalkohol wurde nun mit Pd-Mohr bei 180 bis 200° dehydriert und als Hauptprodukt eine Verbindung erhalten, die kristallisierte, bei 136° schmolz und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}ON_2$ hatte, also 6 H-Atome weniger als das Ausgangsmaterial besaß. Bei der Oxydation der Verbindung mit $KMnO_4$ wurde glatt Picolinsäure erhalten. Damit ist für das Dehydrierungsprodukt die Struktur VII, für den Aminoalkohol die Formel VI und für das Aphyllin schließlich die Formel II eindeutig bewiesen.

Als letzte Frage wäre noch die der Konfiguration des Aphyllins zu erwähnen. Vor kurzem haben sich *Marion* und *Leonard*[11] auf Grund von Modellbetrachtungen und theoretischen Überlegungen mit der Stereochemie der Lupinenalkaloide mit 15 C-Atomen befaßt und unter anderem

[10] *A. Stoll* und *J. Rutschmann*, Helv. Chim. Acta **34**, 382 (1951). — *A. Stoll, A. Hofmann* und *Th. Petrzilka*, ibid. **34**, 1559 (1951).

[11] *L. Marion* und *N. J. Leonard*, Canad. J. Chem. **29**, 355 (1951).

dem Lupanin eine Konfiguration zuerteilt, in der das H-Atom an C_6 in cis- und das an C_{14} in trans-Stellung zur Methylenbrücke stehen. Bei Stichhaltigkeit dieser Überlegungen hätte dann das Aphyllin eine gleiche Anordnung an C_6 und C_{14}. Wir wollen diese Frage und die anderen mit der auffälligen Verschiedenheit vieler Eigenschaften der stereoisomeren Basen Aphyllin und Oxospartein zusammenhängenden Probleme sterischer Natur aber in einer weiteren Arbeit, die sich mit der Konstitution des Aphyllidins beschäftigen wird, eingehender erörtern.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Aminoalkohols VI aus Aphyllin.

1. Katalytische Hydrierung von Aphyllin (Aphyllidin): Die bei der Hydrierung von Aphyllin und Aphyllidin mit PtO_2 nach *Adams* als Katalysator in salzsaurer Lösung neben *d*-Spartein in 25%iger Ausbeute erhaltene kristallisierte Verbindung vom Schmp. 154° und der Molekularformel $C_{15}H_{28}ON_2$[5] ergab bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung bei Zimmertemp. 0,77% aktiven Wasserstoff; dieser Wert entspricht 1,94 aktiven H-Atomen.

2. Reduktion des Aphyllinsäure-äthylesters (V) mit $LiAlH_4$: Der Äthylester wurde durch Aufspaltung des Aphyllins (II) mit verd. HCl und Verestern der erhaltenen Aphyllinsäure mit alkohol. HCl, wie früher beschrieben[4], erhalten. 0,49 g des über P_2O_5 aufbewahrten Esters wurden in 30 ml absol. Äther gelöst und zu einer Lösung von 0,22 g $LiAlH_4$ (72%ig) in 20 ml absol. Äther unter Schütteln zutropfen gelassen. Es fiel unter H_2-Entwicklung ein Niederschlag aus und die Lösung färbte sich gelborange. Nach Zutropfen der Esterlösung wurde noch 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nun wurde mit Eiswasser zersetzt, die Lösung mit KOH stark alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0,44 g zur Hauptsache kristallisierte Substanz zurück. Sie wurde mit heißem Aceton aufgenommen, wobei 0,38 g in Lösung gingen, während der Rest verharzt und in Aceton unlöslich war. Die Acetonlösung wurde eingeengt, mit Äther versetzt und auskristallisieren gelassen. 0,23 g weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 152° wurden erhalten. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand bei 1 Torr destilliert. Bei 120 bis 140° Luftbadtemp. kam ein geringer Vorlauf (0,03 g), zwischen 140 bis 160° destillierte ein zähes Öl, welches bald erstarrte. Diese Fraktion, 0,11 g, wurde wieder aus Aceton-Äther umgelöst: 0,09 g, Schmp. 152°. Insgesamt betrug die Ausbeute an kristallisiertem Alkohol VI 0,32 g, was 76% d. Th. entspricht. Durch nochmaliges Umlösen stieg der Schmp. auf 154°, der Mischschmp. mit der durch katalytische Hydrierung des Aphyllins erhaltenen Verbindung vom gleichen Schmp. ergab keine Depression.

$C_{15}H_{28}ON_2$. Ber. C 71,36, H 11,19. Gef. C 71,65, H 11,17.

Dehydrierung von VI mit Pd-Mohr.

0,14 g des Aminoalkohols VI wurden mit 0,07 g Pd-Mohr fein verrieben und in einem kleinen Kugelrohr im Metallbad zuerst auf 180° erhitzt. Während der ersten 10 Min. war eine lebhafte Reaktion (H_2-Entwicklung) zu beobachten, auch trat deutlich basischer Geruch auf. Es wurde dann 1 Std. auf 190° erhitzt, erkalten gelassen, etwas hinaufsublimierte Substanz mit Aceton hinuntergespült und anschließend nach der Entfernung des Acetons

noch weitere 20 Min. auf 190 bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nun bei 1 Torr fraktioniert. Ein geringer Vorlauf (0,02 g) ging im Luftbad bei 120 bis 130°, die 2. Fraktion (0,04 g) als bewegliches Öl bei 130 bis 150° über, die 3. Fraktion (0,05 g) destillierte als gelblich gefärbtes zähes Öl bei 170 bis 200°. Etwas höhermolekulare Substanz blieb beim Pd zurück.

Die 2. Fraktion, die nicht weiter untersucht wurde, könnte nach dem Sdp. und den anderen beobachteten Eigenschaften die sauerstofffreie Base, die statt der CH_2OH-Gruppe eine CH_3-Gruppe enthält, darstellen. Die 3. und Hauptfraktion kristallisierte beim Stehenlassen mit Äther und schmolz nach dem Umlösen aus wenig Aceton-Äther bei 136°. Nach den Eigenschaften und der Analyse handelt es sich um das Dehydrierungsprodukt VII.

$C_{15}H_{22}ON_2$. Ber. C 73,13, H 9,00. Gef. C 72,88, H 8,98.

Oxydation von VII mit $KMnO_4$.

43 mg des Dehydroproduktes VII wurden in 7 ml Wasser und 0,7 ml 2n H_2SO_4 gelöst und eine 1%ige $KMnO_4$-Lösung in Portionen zu 2 ml zugesetzt. Anfangs erfolgte die Entfärbung rasch. Nach Zugabe von 20 ml der Oxydationslösung wurde, um raschere Oxydation zu erzielen, am Wasserbad gelinde erwärmt. Nach Verbrauch von 38 ml $KMnO_4$-Lösung wurde immer je 1 ml zugesetzt und die Oxydation beendet, als zur Entfärbung 45 Min. gebraucht wurden. Der Gesamtverbrauch betrug dann 43 ml $KMnO_4$-Lösung. Nun wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit einer heißen $CaCl_2$-Lösung die Oxalsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde die angesäuerte Lösung wieder im Vak. eingeengt, mit konz. HCl stark sauer gemacht und im Extraktor 45 Stdn. mit Äther extrahiert, um die bei der Oxydation entstandene Bernsteinsäure zu entfernen. Dann wurde die wäßr. Lösung im Vak. auf ein kleines Volumen gebracht, genau kongosauer gemacht und erneut im Extraktor 2 Tage mit Äther ausgezogen. Der kristalline Ätherrückstand sublimierte im Ölvak. zum größten Teil bei 100 bis 110° Luftbadtemp. Die übergegangenen Kristalle schmolzen bei 138°, der Mischschmp. mit Picolinsäure lag bei der gleichen Temperatur.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Schlußwort zu meiner Entgegnung* zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank**: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.

Von

Peter W. Schenk.

Aus dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A. G., Hannover.

(Eingelangt am 22. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Den Ausgangspunkt der von mir erstmalig 1947[1] vorgeschlagenen Einordnung der Lanthaniden und Aktiniden ins periodische System bildet die Erkenntnis, daß die erstere und entsprechend auch die letztere Gruppe von Elementen sich in je 2 Reihen den Gruppen 1 bis 7 des Systems zuordnen lassen, wobei sich für die ersteren die von *W. Klemm*[2] gegebene Unterteilung ergibt. Die Möglichkeit einer solchen Zuordnung der Lanthaniden zu den Hauptgruppen ist bereits 1943 von *E. Wiberg*[3] diskutiert worden. Diese Zuordnung der Lanthaniden ist von *Hayek*[4] übernommen worden. Ob diese Zuordnung in Form von c-Gruppen, wie ich vorschlug, zwischen 57 und 72 oder als Fußnote mit entsprechender Bezifferung, wie *Hayek* vorschlägt, erfolgt, ist belanglos. Den einzigen Unterschied bildet bei *Hayek* die Weiterführung des Systems bis zum Uran, obgleich er unter den Aktiniden in Klammern auch Thorium, Protaktinium und Uran führt. Es ist das Verdienst von *R. Nast* und *T. v. Krakkay*[5] in einer kritischen Zusammenstellung der Eigenschaften dieser 3 Elemente gezeigt zu haben, daß diese sich in ihrem chemischen Verhalten gegenüber dem, was man aus den Eigenschaften ihrer „Homologen" erwarten sollte, mehr oder weniger erheblich unterscheiden. Wie der in meiner Entgegnung mitgeteilte Auszug aus der genannten Arbeit zeigt, liegt der Fall beim Uran völlig klar. Weiteres kann dem Original selbst sowie dem Lehrbuch von *Hollemann-Wiberg*[6] entnommen werden. Über die Chemie des Protaktiniums ist nicht allzu viel bekannt, doch sprechen manche Ergebnisse neuerer Arbeiten gleichfalls gegen eine Auffassung als Tantalhomologes[5]. Bezüglich des Thoriums bemerkt *Hayek*[7], daß „die Behauptung, daß Thorium nicht einfach ein

* *P. W. Schenk*, Mh. Chem. **83**, 1011 (1952).

** *E. Hayek, Th. Rehner* und *A. Frank*, Mh. Chem. **82**, 575 (1951).

[1] Österr. Chem.-Ztg. **50**, 52 (1949); Angew. Chem. **63**, 142 (1951).

[2] *W. Klemm*, Z. anorg. Chem. **184**, 345 (1929); **187**, 29 (1930); **209**, 321 (1932). — Siehe auch *G. Jantsch*, ibid. **212**, 67 (1933); **216**, 75, 80 (1933).

[3] *Hollemann-Wiberg*, Anorganische Chemie, 22. bis 23. Aufl., S. 466.

[4] *E. Hayek*, Pyramide **2**, 9 (1952).

[5] *R. Nast* und *T. v. Krakkay*, Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. II, S. 514. Berlin: Springer-Verlag. 1951.

[6] *Hollemann-Wiberg*, Anorganische Chemie, 28. und 29. Aufl., S. 501. 1951.

[7] *E. Hayek*, Mh. Chem. **83**, 1210 (1952).

Homologes des Hafniums ist, jeder Begründung entbehrt". Von den von *R. Nast* und *T. v. Krakkay*[5] für die Auffassung des Thoriums als Aktinid angegebenen Gründen seien nur die 3 folgenden angeführt:

1. Das Hydrid $ThH_{3.07}$ ähnelt nach Zusammensetzung und Eigenschaften den Hydriden von La, Ce, Pr, nicht aber denen von Ti und Zr, die luftbeständig und metallartig sind und sich in ihrem maximalen H-Gehalt der Formel MeH_2 nähern.

2. Die metallisch glänzenden, gut leitenden Nitride (Steinsalzgitter) der Formel MeN sind chemisch ziemlich resistent, während Th_3N_4 mehr salzartig und unter NH_3-Entwicklung hydrolysierbar ist.

3. Die Carbide von Ti, Zr, Hf sind Anlagerungscarbide, hochschmelzend und chemisch resistent, während ThC_2, wie die analogen Acetylenide der Lanthaniden und des Urans unter C_2H_2-Entwicklung leicht hydrolysiert wird.

Weitere Argumente können der genannten Arbeit von *R. Nast* und *T. v. Krakkay* entnommen werden.

Es lassen sich also sehr gewichtige chemische Gründe für eine Auffassung des Thoriums als Aktinid anführen.

Eine Diskussion darüber, ob Thorium mehr dem Hafnium als dem Cer ähnelt, halte ich für müßig. Der Energieunterschied zwischen dem 5 f- und dem 6 d-Niveau ist für das in Frage kommende Elektron offenbar so gering, daß eine eindeutige Zuordnung vom chemischen Standpunkt gar nicht möglich ist. *Hayek* trägt dem offenbar dadurch Rechnung, daß er Thorium in Klammern unter die Aktiniden schreibt. Das kann in der von mir gegebenen Darstellung natürlich ebensogut geschehen, wenn man der Tatsache besonderen Nachdruck verleihen will, daß das Thorium sowohl Eigenschaften der b-, wie der c-Gruppe zeigt. Nötig ist das nicht, da die Gruppenzugehörigkeit dies ohnehin zum Ausdruck bringt.

Den Einwand *Hayeks*, meine Anordnung stelle Elemente in Gruppen, mit denen sie überhaupt keine Beziehungen hätten, habe ich bereits am Schluß meiner letzten Mitteilung über das System[8] vorweggenommen. Er richtet sich nämlich generell gegen das *Mendelejeff*sche System mit Nebengruppen und gilt damit für die Anordnung *Hayeks* selbst im gleichen Maße, denn auch er wünscht ja[9] durch die entsprechende Bezifferung ausdrücklich die von ihm beanstandeten Beziehungen hervorzuheben, „so daß z. B. Ce Gruppe 4 und Pm sowie Np Gruppe 7 zugeordnet sind"! Er kann also nicht gut beanstanden, daß auch in meinem System die gleichen Elemente den gleichen Gruppen zugeordnet sind. Im übrigen stehen bekanntlich Fluor und Rhenium sowie Kupfer und Kalium eben-

[8] Angew. Chem. **63**, 142 (1951).
[9] Mh. Chem. **82**, 586/87 (1951). Siehe auch Pyramide, l. c.

falls in gleichen Gruppen, und es ist eine altbekannte Tatsache, daß in den extremen Gruppen des Systems die Eigenschaften der Haupt- und Nebengruppen besonders stark divergieren.

Schließlich möchte ich noch zu dem Vorwurf *Hayeks*, ich habe aus einem Zitat ein Wort weggelassen, bemerken, daß ich den betreffenden Satz wörtlich eingangs meiner Arbeit zitiert und an der beanstandeten Stelle auf dieses Zitat zurückverwiesen habe.

Zur Kenntnis des Vanadinoxytrichlorids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann* und **S. Aftalion-Hinl.**

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 24. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

Nachdem in flüssigem Phosphoroxytrichlorid ein gutes ionisierendes Lösungsmittel aufgefunden wurde[1], war es von Interesse, einige diesbezügliche Versuche in flüssigem Vanadinoxytrichlorid, das bei Atmosphärendruck zwischen $-77°$ und $+127°$ flüssig ist, durchzuführen. Diese haben, wie vorweggenommen sei, gezeigt, daß Vanadinoxytrichlorid nicht in die Gruppe der ionisierenden Lösungsmittel einzureihen ist, weshalb die Versuchsergebnisse nur summarisch dargestellt werden.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von hochgereinigtem Vanadinoxytrichlorid wurde bei 20° zu $9 \cdot 10^{-12}$ Ohm^{-1} cm^{-1} gefunden. Dieser außerordentlich niedere Wert zeigt, daß keine nennenswerte Eigendissoziation erfolgt. *Brown* und *Snyder*[2] haben gezeigt, daß viele organische Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthyljodid und andere, in Vanadinoxytrichlorid löslich sind. Von den Elementen sind nur einige Nichtmetalle, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel und rotes Selen ohne chemische Reaktion löslich, während die in flüssigem Vanadinoxychlorid unlöslichen Alkalimetalle erst nahe oder oberhalb des Siedepunktes von Vanadinoxytrichlorid[3], dann allerdings meist recht heftig, reagieren.

Das Lösevermögen für anorganische Verbindungen ist sehr gering. Salze und salzartige Verbindungen, wie die Halogenide, Karbonate, Sulfate, Nitrate der Alkalien, des tetraalkylsubstituierten Ammoniums

* Derzeit: Royal College of Pharmacy and Chemistry, Bagdad, Irak.

[1] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164, 279 (1952); Z. anorg. Chem. **269**, 279 1952).

[2] *F. E. Brown* und *J. E. Snyder*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2671 (1925).

[3] *F. E. Brown* und *F. A. Griffits*, Iowa State Coll. J. Sci. **9**, 89 (1934).

und der Erdalkalien[2] sowie Metalloxyde sind unlöslich. Ebenso sind die wasserfreien Aluminiumhalogenide und Phosphorpentachlorid unlöslich. Die in den Solvosystemen Jodmonochlorid[4], Arsentrichlorid[5] und Phosphoroxychlorid[1] als typische Solvosäuren wirkenden Verbindungen $SbCl_5$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ sind mit Vanadinoxytrichlorid wohl mischbar, bilden aber nichtleitende Lösungen, aus denen keine Solvate isoliert werden können. Ebenso verhalten sich auch Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid[6], Phosphortrichlorid und Sulphurylchlorid, die mit Vanadinoxytrichlorid mischbar sind, aber keiner elektrolytischen Dissoziation unterliegen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die außerordentlich geringe Leitfähigkeit von Vanadinoxytrichlorid nicht auf Eigendissoziation zurückzuführen ist, was auch im Einklang mit dem niederen Wert seiner Dielektrizitätskonstante[7] von $\varepsilon = 3{,}7$ bei 25° steht.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung von Vanadinoxytrichlorid zeigte es sich, daß die *Ruff*sche Methode[8] der Chlorierung von Vanadinpentoxyd bei Rotglut, deren Wärmetönung 60 kcal/Mol bei 500° beträgt[9], nicht mit allen Vanadinpentoxydpräparaten gangbar war. In solchen Fällen haben wir dieses mit Wasserstoff zu Vanadintrioxyd reduziert und daraus durch Chlorierung bei höherer Temperatur Vanadinoxytrichlorid gewonnen[10]. Auch das bei dieser Reaktion daneben entstehende Vanadinpentoxyd konnte nicht mit Chlor zur Reaktion gebracht werden. Das in der gekühlten trockenen Vorlage aufgefangene Produkt wurde zur Befreiung von Chlor 2mal über metallischem Natrium destilliert und dann unter trockenem Stickstoff über eine Kolonne in das vorher im Vak. getrocknete Leitfähigkeitsgefäß eindestilliert, das sofort mit einem Schliffkappenverschluß verschlossen wurde. Als Elektrodenmaterial dienten platinierte Platinelektroden.

Da die Leitfähigkeit unterhalb des Meßbereiches des in früheren Arbeiten verwendeten Philoskops[5] lag und die elektrische Eigenkapazität des Leitfähigkeitsgefäßes einen Wechselstromwiderstand von der Größenordnung 10^8 Ohm besaß, wurde mit Gleichstrom gearbeitet[11]. Es wurde ein Industriegerät der Fa. *R. Jahre*, Berlin (Teraohmmeter), verwendet, das uns in dankenswerter Weise vom II. Physikalischen Universitätsinstitut zur Verfügung

---

[4] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **264**, 151 (1951).

[5] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

[6] Die von *Brown* und *Snyder*[2] beobachtete Niederschlagsbildung mit Phosphoroxychlorid konnte nicht bestätigt werden.

[7] *A. G. Loomis* und *H. Schlundt*. J. Physic. Chem. **19**, 734 (1915).

[8] *O. Ruff* und *H. Lickfett*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **44**, 506 (1911).

[9] *H. Flood* und *J. Brunborg*, Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. **14**, 21 (1941).

[10] *H. V. A. Briscoe* und *H. F. V. Little*, J. chem. Soc. London **105**, 1310 (1914).

[11] *C. C. Addison*, *J. Allen*, *H. C. Bolton* und *J. Lewis*, J. Chem. Soc. London **1951**, 1289.

gestellt wurde. Dieses Instrument besteht aus einer Elektrometerröhrenschaltung mit direkter Ablesung für Widerstände bis 10^{13} Ohm.

Bei der Leitfähigkeitsmessung wurden alle Vorsichtsmaßnahmen, wie sie bei elektrostatischen Messungen üblich sind, beachtet[11]. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde 18 Stdn. vor der Messung in ein mit Paraffindeckel ausgestattetes Glasgefäß eingebracht. Am Boden des Glasgefäßes befand sich ein Tiegel mit Phosphorpentoxyd und an der Innenseite des Glasmantels ein geerdeter Drahtnetzzylinder zur Ableitung elektrostatischer Ladungen. Die Zuleitungen waren im Paraffindeckel eingegossen. Der am Gerät abgelesene Widerstand betrug bei 20° $1{,}9 \cdot 10^{10}$ Ohm, was einer spezifischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit von $9 \cdot 10^{-12}$ rez. Ohm entspricht.

Die übrigen im einzelnen nicht näher angeführten Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmungen sowie die präparativen Untersuchungen der Solvatbildung wurden ähnlich wie in den vorhergegangenen Arbeiten[1, 5] durchgeführt. Bei allen Leitfähigkeitsmessungen wurde wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Lösungsmittels das Leitfähigkeitsgefäß während der Zugabe der zu lösenden Stoffe von trockenem Stickstoff durchspült.

Für die Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel danken wir Herrn Professor *A. Klemenc*.

UV-spektrographische Studien über die Bindung zwischen Eiweißkörpern und höher ungesättigten Fettsäuren.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Schauenstein und **O. Gold.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Ausgehend von den in vorangegangenen Arbeiten[1] ausgeführten Überlegungen und Ergebnissen wurden die Bindungen zwischen Rinderserumalbumin bzw. „Seidenfibroinogen"[2] und höher ungesättigten Fettsäuren spektrographisch untersucht. Dabei ergab sich zunächst allgemein, daß die spektrographisch sehr sicher erfaßbare phenolische Dissoziationskurve der Tyrosingruppen der betreffenden Eiweißkörper ein neues und signifikantes Kriterium für das Auftreten einer Komplexbildung zwischen Protein und Fettsäure darstellt.

[1] *E. Schauenstein*, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 187 (1952). — *O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature 1952/53 (im Druck). — *K. L. Zirm* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **83**, 1015 (1952). — *A. Musger*, *K. L. Zirm* und *E. Schauenstein*, Der Hautarzt **3**, 170 (1952). — *K. L. Zirm*, *H. Axenfeld* und *E. Schauenstein*, Klin. Wschr. **30**, 788 (1952).

[2] *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1947).

Im einzelnen zeigte sich: Die Komplexbildung von Rinderserumalbumin sowohl mit *isoliert*-ungesättigten als auch mit *höher konjugiert*-ungesättigten Fettsäuren kann am Auftreten der Hitzestabilität, an der zur Fällung benötigten Ammonsulfatmenge und auch bereits an der Klarheit der Lösung erkannt werden[3]. Jedoch bewirkt nur die Komplexbildung mit den *erstgenannten* Fettsäuren in der phenolischen Tyrosindissoziation eine eklatante *Abweichung* des Kurvenverlaufes von dem aus dem einfachen Massenwirkungsgesetz folgenden Verhalten, während im zweitgenannten Fall im wesentlichen nur eine *Parallel*verschiebung der beim freien Protein gemessenen Tyrosindissoziationskurve eintritt (Abb. 1). Bei dem nach *Coleman* und *Howitt*[2] aus Kokonfäden von *Bombyx Mori* hergestellten, wasserlöslichen „Fibroinogen" (M = 33000, 14% Tyrosin) fehlen die oben erwähnten Anzeichen einer Komplexbildung, und die UV-Spektren ergeben, daß die phenolische Tyrosindissoziation in den Fibroinogen-Fettsäuremischungen mit der beim freien Fibroinogen gemessenen *völlig identisch* ist (Abb. 2). Daraus folgt:

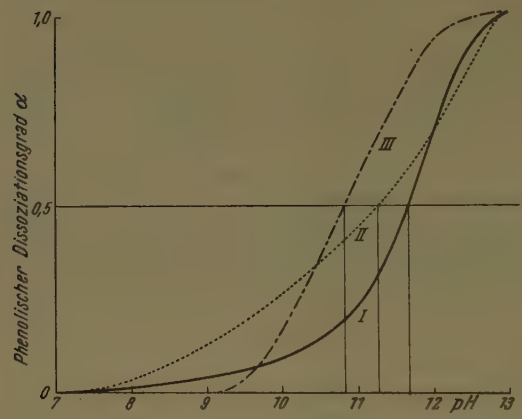


Abb. 1. I: Rinderserumalbumin (RSA); II: 1 Mol RSA + + 5 Mole isoliert ungesättigter Fettsäure (Na-Salz); III: 1 Mol RSA + 5 Mole ungesättigter Fettsäure mit 30% Konjuengehalt (Na-Salz).

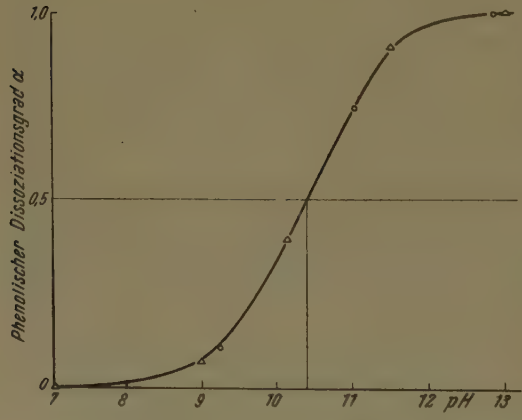
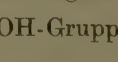


Abb. 2. Seidenfibroinogen (SF): voll ausgezogene Kurve; △: 1 Mol SF + 4 Mole isoliert ungesättigter Fettsäure (Na-Salz); ○: 1 Mol SF + 4 Mole ungesättigter Fettsäure mit 30% Konjuengehalt (Na-Salz).

1. Wenn ein Protein mit höher ungesättigten Fettsäuren Komplexe bildet, so kommt den  —OH-Gruppen eine wesentliche Rolle zu.

[3] *H. G. Klingenberg*, Z. ges. exper. Med. **19**, 498 (1952).

2. Im genannten Fall hängen die dabei auftretenden Veränderungen der phenolischen Tyrosindissoziation in charakteristischer Weise von der Stellung der C=C-Bindungen im Fettsäuremolekül ab.

3. Der Tyrosingehalt eines Proteins ist aber offenbar keineswegs die einzige Voraussetzung für dessen Fähigkeit zur Komplexbildung, wie das Beispiel des Fibroinogens deutlich zeigt. Es kommen sicher weitere, nicht zuletzt sterische Faktoren hinzu, deren Untersuchung, auch in serologischer Hinsicht[4], derzeit im Gange ist.

Die ausführliche Publikation der hier kurz mitgeteilten Ergebnisse ist in Vorbereitung. —

Wir möchten schließlich der Rockefeller Foundation für die Beschaffung einer Apparatur zur Messung der UV-Spektren unseren wärmsten Dank aussprechen.

Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin—Quecksilber.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Bauer, H. Nowotny und A. Stempfl.

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 9. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

In der Reihe der von uns studierten Systeme von Pd bzw. Pt mit Zn, Cd und Hg[1] fehlten bis jetzt noch Angaben über das Paar: Pt—Hg. Nach einer Mitteilung von *J. N. Plaksin* und *N. A. Souvorovskaja*[2] sollen neben einem ausgedehnten Pt-Mischkristallbereich folgende Phasen bestehen: Pt_3Hg (24 bis 27 At.-% Hg), Pt_2Hg (30 bis 40 At.-% Hg) und PtHg (45 bis 55 At.-% Hg).

Wir stellten Pt—Hg-Legierungen zunächst in abgeschlossenen, evakuierten Glasampullen bei einer Temperatur von rund 500° C her und untersuchten Proben von 45 bis 80 At.-% Hg auf röntgenographischem Wege.

Es ergab sich bisher zweifelsfrei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der oben genannten Autoren eine zu L 10 isotype Phase PtHg mit: $a = 4{,}19_3\ kX \cdot E.$, $c = 3{,}81_7\ kX \cdot E.$ und $c/a = 0{,}91_0$; ferner eine Phase entsprechend der Formel: $PtHg_2$, die ebenfalls eine tetragonale

[4] Versuche gemeinsam mit *H. G. Klingenberg*, Physiol. Inst. der Univ. Graz.

[1] *H. Nowotny, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. 82, 949 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, Mh. Chem. 82, 1086 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. 83, 221 (1952).

[2] *J. N. Plaksin* und *N. A. Souvorovskaja, Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, Die Legierungen der Platinmetalle (Os, Ir, Pt), Teil A, Lief. 6, 1951, S. 752.

Zelle besitzt, mit: $a = 4{,}67_8\, k\,X \cdot E.$, $c = 2{,}90_7\, k\,X \cdot E.$, $c/a = 0{,}62_1$ und 1 Formelgewicht enthält. Ihre sehr einfache Struktur wird ermittelt. Sie steht bezüglich des Aufbaues zwischen dem C 1-Typ einerseits und dem C 16-Gitter anderseits, was kristallchemisch sehr plausibel ist[3]. Schließlich wurde noch eine Hg-reiche Kristallart beobachtet, deren Zusammensetzung nahe $PtHg_4$ liegen dürfte. Sie hat eine kubisch-raumzentrierte Elementarzelle mit: $a_w = 6{,}17_4\, k\,X \cdot E.$ Unter Annahme von $Z = 2$ läßt sich bei befriedigender Intensitätsrechnung ihre Struktur ermitteln (O^5; 2 Pt in 2 *a*; 8 Hg in 8 *c*). Eine teilweise Besetzung der Lücken ist jedoch möglich. — (Weitere Mitteilungen folgen.)

Über die Bitterstoffe der Zichorie (Cichorium intybus L.).

I. Kurze Mitteilung: Lactucin und Lactucopikrin.

Von

A. Zinke und K. Holzer.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 13. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Obwohl über die Bitterstoffe des Milchsaftes der Zichorie schon einige Arbeiten vorliegen, ist die Natur und Struktur der aufgefundenen Verbindungen dieser Art bisher unbekannt geblieben.

Aus der Zichorienwurzel isolierte *O. Schmiedeberg*[1] einen von ihm Intybin benannten, amorphen Bitterstoff, den *V. Grafe*[2] später eingehender bearbeitete. *Grafe* hält ihn für ein wenig stabiles Fruktosid einer Verbindung vom Protokatechutypus und gibt als einfachste Molekularformel $C_{24}H_{32}O_{16}$ an.

Aus dem Milchsaft der Zichorie gelang es *J. Zellner* und *J. Richling*[3], neben anderen Stoffen einen kristallisierten Bitterstoff zu isolieren, den sie für identisch ansehen mit dem von *H. Ludwig* und *A. Kromayer*[4] aus Lactuca virosa isolierten Lactucin. Nach *Zellner* und *Richling* soll er gänzlich verschieden sein von der von *Grafe* aus der Zichorienwurzel erhaltenen Substanz. In dieser soll nach *Zellner* und *Richling* möglicherweise der in der älteren Literatur als Lactucopikrin beschriebene Bitterstoff vorliegen.

Den erstmaligen Nachweis des Vorkommens des Lactucopikrins in der Zichorie scheint *A. Schmitt*[5] erbracht zu haben; er gibt an, daß er diesen Stoff auch aus dem Milchsaft der Zichorie isoliert habe und hält ihn für identisch mit dem Intybin.

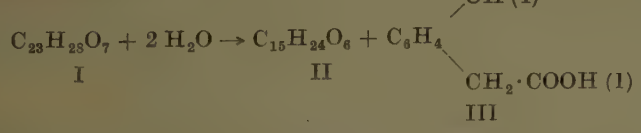
Da uns die *Laevosan-Gesellschaft*, Linz, eine größere Menge von Milchsaft der Zichorie zur Verfügung stellte, konnten wir eine eingehendere Untersuchung dieses Rohstoffes vornehmen. Es gelang uns, neben reichlichen Mengen Oxalsäure, kautschukartigen Stoffen und dem eben-

[3] *K. Schubert*, Z. Metallkunde **42**, 395 (1951).
[1] *O. Schmiedeberg*, Arch. Hyg. **76**, 210 (1912).
[2] *V. Grafe*, Biochem. Z. **68**, 1 (1915); Beitr. Biol. Pflanzen **24**, 138 (1936).
[3] *J. Zellner* und *J. Richling*, Mh. Chem. **47**, 695 (1926).
[4] *H. Ludwig* und *A. Kromayer*, Arch. Pharmaz. **100**, 1 (1847); **161**, 1 (1862).
[5] *A. Schmitt*, Botan. Arch. **40**, 516 (1940).

falls schon von *Zellner* und *Richling*[3] angeführten Sterin α-Lactucerol zwei Bitterstoffe zu isolieren. Der höher schmelzende kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden, rhombischen Plättchen, deren Zersetzungspunkt bei 213 bis 217° liegt. Diese Verbindung konnte einwandfrei mit dem schon aus Lactuca virosa isolierten und mehrfach untersuchten[6, 10] Lactucin identifiziert werden. Der tiefer schmelzende kristallisiert aus Wasser in weißen schuppigen Blättern mit einem Mol Wasser (Zersp. 148 bis 151°) und erwies sich identisch mit dem oben erwähnten Lactucopikrin, das schon von *H. Ludwig* und *A. Kromayer*[7] beschrieben und später von *G. Schenck* und *H. Graf*[8] sowie von *K. H. Bauer* und *K. Brunner*[9] bearbeitet wurde.

Die Ergebnisse der von uns durchgeführten Untersuchungen dieses Stoffes und einer Reihe seiner Derivate führte zur Aufstellung der Bruttoformel $C_{23}H_{22}O_7$, die der von *Bauer* und *Brunner*[9] angegebenen Formel $C_{23}H_{25}O_7$ nahekommt. Letztere widerspricht jedoch — worauf schon *E. Späth* und Mitarbeiter[6] hinwiesen — dem Gesetz der paaren Atomzahlen. Unsere Bruttoformel ist das Resultat einer Reihe von Elementaranalysen, Äquivalent- und Molekulargewichtsbestimmungen des Lactucopikrins bzw. von Abkömmlingen dieser Verbindung. Seine Acylierung führt zu Diacylderivaten, bei der katalytischen Hydrierung nimmt es 3 Mole Wasserstoff auf, von der hydrierten Verbindung läßt sich ein Monophenylhydrazon gewinnen.

Besonders aufschlußreich erwies sich aber unsere Feststellung, daß das Lactucopikrin pyrogen unter Bildung von p-Oxyphenylessigsäure gespalten wird. Auch beim Behandeln mit verdünnten wäßrigen Alkalien tritt eine Spaltung unter Bildung von p-Oxyphenylessigsäure ein. Bei der hydrolytischen Spaltung des Hexahydrolactucopikrins (I) konnte als Spaltprodukt nicht nur die p-Oxyphenylessigsäure (III) isoliert werden, sondern auch eine zweite Säure, die sich mit der von *F. Wessely* und Mitarbeitern[10] aus Hexahydrolactucin dargestellten Hexahydrolactucinsäure (II) identisch erwies. Demnach wird nicht nur p-Oxyphenylessigsäure (III) abgespalten, sondern auch ein Lactonring[10] geöffnet:



[6] *E. Späth, R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 114 (1951); darin auch ausführliche Angaben über die ältere Literatur.

[7] *H. Ludwig* und *A. Kromayer*, Arch. Pharmaz. **161**, 1 (1862).

[8] *G. Schenck* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **275**, 36 (1937).

[9] *K. H. Bauer* und *K. Brunner*, Ber. **70**, 261 (1937). — Siehe dazu *G. Schenck*, Arch. Pharmaz. **277**, 132 (1939).

[10] *F. Wessely, R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 325 (1951).

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß das Lactucopikrin der p-Oxyphenylessigsäuremonoester des Lactucins ist. Diese Feststellung bestätigt die schon von *Bauer* und *Brunner*[9] und von *Schmitt*[5] ausgesprochene Vermutung, daß zwischen dem Lactucopikrin (Neolactucin von *Bauer* und *Brunner*) und dem Lactucin ein enger Zusammenhang besteht. Da im Lactucin, wie *Wessely* und Mitarbeiter[10] nachgewiesen haben, eine Lactongruppe vorliegt, sind die Funktionen der sieben Sauerstoffatome des Lactucopikrins geklärt: zwei gehören Hydroxylgruppen (davon eine phenolisch), eines einer Carbonylgruppe, zwei einer intermolekularen Ester- und zwei einer Lactongruppe an.

Eine eingehende Darstellung und Diskussion unserer Versuchsergebnisse mit dem experimentellen Material werden wir demnächst bringen.

Der *Laevosan-Gesellschaft* (Chemisch-pharmazeutische Industrie. *Franck* & Dr. *Freudl*), Linz, haben wir nicht nur für das zur Verfügung gestellte Ausgangsmaterial, sondern auch für die in jeder Weise großzügige Förderung unserer Untersuchungen besonders zu danken.

Herrn Prof. Dr. *Wessely* danken wir herzlichst für eine Probe seiner Hexahydrolactucinsäure, die uns die einwandfreie Identifizierung dieser Verbindung mit dem Spaltprodukt des Hexahydrolactucopikrins ermöglichte.

Das Uviol-Absorptionsspektrum von Natriumchlorit in Wasser.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik, J. Derkosch und E. Berger.

Aus dem I. und II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die Absorption wäßriger Lösungen von Natriumchlorit, Bleichlorit, Chlordioxyd und Natriumchlorat wird zwischen 2300 und 5000 Å untersucht. Mit Ausnahme von $NaClO_3$ zeigen alle untersuchten Verbindungen in diesem Bereich charakteristische Absorptionsgebiete, die zur Identifizierung von Chloriten bzw. ClO_2 dienen können.

1. Natriumchlorit.

Das polarographische Verhalten des Chloritions in *alkalischer* Lösung[1] legt es nahe, eine für die Reduktion begünstigte Ionenart in diesem Medium anzunehmen, die in neutraler Lösung (Alkalisalz als Grund-

[1] *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 255 (1952).

elektrolyt), wo normalerweise keine Stufe auftritt, nicht existiert. Durch Aufnahme der Ultraviolett-Absorptionsspektren von Chloritlösungen sollten Anhaltspunkte für diese Hypothese erhalten werden.

K. Schaefer[2] hat sich auf Grund optischer Untersuchungen mit der Konstitution einiger Halogensauerstoffsäuren sowie deren Salzen und Estern befaßt. Auf Grund des Verschwindens der ClO_2-Bande (siehe Punkt 3) bei Neutralisation einer wäßrigen ClO_2-Lösung mit NaOH, die beim Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 allmählich wieder auftritt, nimmt *Schaefer* wäßrige Alkalichloritlösungen als „optisch durchlässig" an und ordnet daraufhin den Chloriten eine den Chloraten analoge Formel zu, da auch das Chloration keine Absorption zeigt. Es war somit festzustellen, ob das Chlorition in *alkalischer* Lösung eine Uviol-Absorption aufweist.

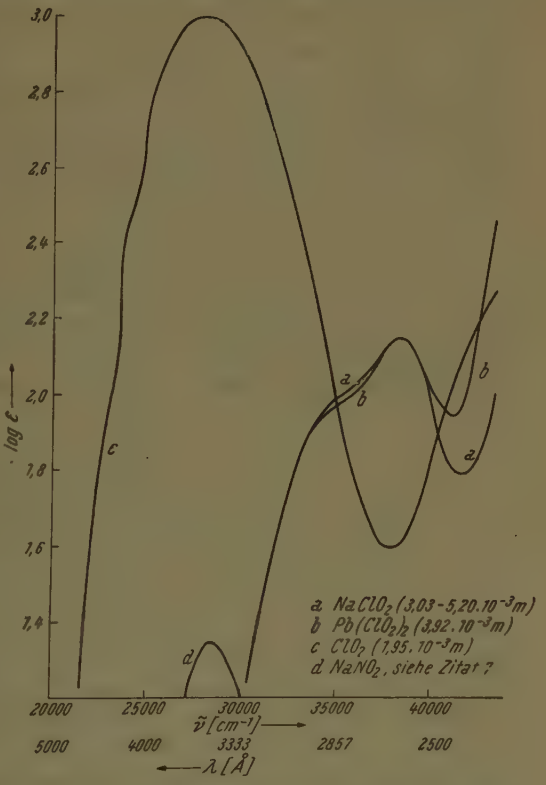


Abb. 1. log ε in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. [Das der Abbildung zugrunde liegende Zahlenmaterial ist in *E. Berger*, Dissertation Universität Wien (1953), zu finden.]

Verwendet wurde zunächst ein Präparat der Degussa (zirka 80% $NaClO_2$; Verunreinigungen: NaCl, NaOH, Wasser). Schon dessen *wäßrige Lösung* zeigte ein ganz charakteristisches Spektrum[3], das sich auch bei höherem pH nicht wesentlich veränderte. Die Vermutung, die Absorption sei einer Verunreinigung zuzuschreiben, konnte dadurch praktisch ausgeschlossen werden, daß mit einem aus Wasser-Äthanol *5mal* umkristallisierten *zweiten* Präparat (EWM; zirka

[2] *K. Schaefer*, Z. physik. Chem. **93**, 319f. (1919).

[3] Die Uviol-Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer DU aufgenommen. Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, dem Vorstand d. II. Chem. Univ.-Labor., sei für diese Möglichkeit bestens gedankt.

80%ig[4]) dasselbe Spektrum und auch der gleiche molare Extinktionskoeffizient erhalten wurde. Die Bande hat ein Maximum bei 2600 Å ($\log \varepsilon = 2{,}15$), ein Minimum bei 2400 Å (mit starkem Endabsorptionsanstieg gegen kürzere Wellen) und zeigt bei 2800 Å eine stark ausgeprägte Inflexionsstelle (Abb. 1a). Aus apparativen Gründen (konstante Schichtdicke 1 cm) konnte die Gültigkeit des *Lambert-Beer*schen Gesetzes nur innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Konzentrationsbereiches (3,03 bis $5{,}20 \cdot 10^{-3}$ m) nachgewiesen werden.

Eine Erklärung, wieso *Schaefer*, dessen Aufnahmen bis 2300 Å reichen, die Bande nicht gefunden hat, kann nicht gegeben werden; allerdings hat er die Spektren noch nach der Methode von *Hartley-Baly* aufgenommen und gibt für das äußerste Uviol eine gewisse Unsicherheit zu.

2. Bleichlorit.

Im Gegensatz zu den seiner Meinung nach im Uviol nicht absorbierenden Alkalichloriten nimmt *Schaefer* für die gelben Bleichloritkristalle ein ausgeprägtes Spektrum an, das sich bis nach Blau erstreckt. Die Konstitution der Schwermetallchlorite sollte sich demnach *wesentlich* von der der Alkalichlorite unterscheiden.

Bleichlorit wurde durch 3maliges Umkristallisieren aus heißem Wasser eines aus Bleinitrat und Natriumchlorit unter Zusatz von Äthanol hergestellten Präparates erhalten. Das Spektrum zeigt dieselben charakteristischen Merkmale wie das des $NaClO_2$. Der Einfluß des Schwermetallions macht sich nur in einer steileren Endabsorption im fernen Uviol bemerkbar. Die Lage des Maximums (mit auf ClO_2^- bezogenem ε) bleibt unverändert (Abb. 1b). Obwohl festes $Pb(ClO_2)_2$ gelb gefärbt ist — wegen der geringen Löslichkeit in Wasser ist eine Färbung der Lösung visuell nicht wahrnehmbar —, konnte im Sichtbaren *keine* Absorption der Lösung festgestellt werden. Damit dürfte die Farbe des festen Salzes auf Ionendeformation im Kristallgitter zurückzuführen sein.

3. Chlordioxyd.

Schaefer hat einerseits das Uviol-Spektrum von gasförmigem ClO_2, anderseits die Spektren der Lösungen von ClO_2 in Petroläther und in Wasser aufgenommen. Im Spektrum der wäßrigen Lösung hat er ein einziges breites Band ohne Feinstruktur beobachtet, dessen Lage sowohl dem Absorptionsgebiet des gasförmigen ClO_2 als auch dem des in Petroläther gelösten ClO_2 entspricht; mit anderen Worten: ClO_2 liegt in wäßriger

[4] Den Elektrochemischen Werken München sind wir für die Überlassung von $NaClO_2$ zu Dank verpflichtet.

Lösung physikalisch gelöst vor[5]. Die Bande hat ein Maximum bei etwa 3450 und ein Minimum bei 2630 Å.

ClO_2 wurde von uns aus $NaClO_2$ durch einen Überschuß an H_2SO_4 entwickelt und mit gereinigtem N_2 in Wasser übergetrieben. Abb. 1c zeigt das für ClO_2 in Wasser erhaltene Spektrum. Das Maximum liegt bei 3570 Å, das Minimum bei 2630 Å; die Bande deckt sich somit hinsichtlich ihrer Lage im wesentlichen mit der von *Schaefer* gefundenen.

Natriumchlorat in wäßriger Lösung zeigt in Übereinstimmung mit dem Befund von *Schaefer* erst bei 2200 Å eine beginnende Absorption.

Zusammenfassend wird festgestellt: Wäßrige $NaClO_2$-Lösungen sind nicht „optisch durchlässig", sondern weisen ein ganz charakteristisches Uviol-Absorptionsspektrum auf; das Chlorition kann demnach nicht chlorationähnlich gebaut sein. Wäßrige $Pb(ClO_2)_2$-Lösungen haben praktisch dasselbe Spektrum wie $NaClO_2$-Lösungen; die Farbe im festen Bleichlorit dürfte auf Ionendeformation im Kristallgitter zurückzuführen sein. Schließlich sei zum Vergleich analoger Cl- und N-Verbindungen darauf verwiesen, daß gasförmiges ClO_2 und NO_2 ähnlich gebaut sind und ein ähnliches Spektrum besitzen[6], während der Vergleich der Spektren wäßriger Alkalichlorit- und -nitritlösungen[7] zeigt, daß das Chlorition wesentlich kurzwelliger und stärker absorbiert als das Nitrition.

Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von Pimpinella saxifraga. III.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Wessely und L. Neugebauer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Die beiden früheren Mitteilungen über den gleichen Gegenstand[1] behandelten die Isolierung und Strukturaufklärung der Inhaltsstoffe Pimpinellin, Isopimpinellin und Isobergapten. Weitere Versuche, aus dem Wurzelextrakt neue Stoffe zu isolieren, scheiterten damals an den außerordentlich ähnlichen Löslichkeitseigenschaften seiner vermutlich aus isomeren Furocumarinen bestehenden Bestandteile[2]. Auch das

[5] *W. Bray*, Z. anorg. Chem. **48**, 217 (1906). — *H. Dodgen* und *H. Taube*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2501, 3330 (1949).

[6] *C. F. Goodeve* und *B. A. M. Windsor*, Trans. Faraday Soc. **32**, 1518 (1936).

[7] *G. Kortüm*, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 418 (1939).

[1] *F. Wessely* und *F. Kallab*, Mh. Chem. **59**, 161 (1932). — *F. Wessely* und *E. Nadler*, ibid. **60**, 141 (1932).

[2] *E. Nadler*, Dissertation Univ. Wien (1933).

Fehlen eines geeigneten Reinheitskriteriums der gewonnenen Kristallfraktionen — die Schmelzpunktsbestimmung allein erwies sich als unzureichend — stellte eine besondere Schwierigkeit dar.

Wir haben die Frage erneut bearbeitet und konnten aus dem Ätherextrakt der Wurzel nach längeren Trennungsoperationen, welche im wesentlichen im oftmaligen Ausschütteln der Benzollösung des Extrakts mit wäßriger Kaliumhydroxydlösung und langwierigem Umkristallisieren der im Benzol verbliebenen Stoffe bestanden, zwei weitere Reinstoffe isolieren. Hierbei leistete die Methode der Papierchromatographie[3] zur Reinheits- und Identitätsprüfung wertvolle Dienste.

Die eine Substanz, farblose Nadeln aus Essigester, zeigte einen Schmp. von 192,5 bis 193° (korr.) und erwies sich durch die Mischschmelzpunktsprobe und das Papierchromatogramm als identisch mit *Sphondin* aus Heracleum sphondylium, dessen Konstitution von *E. Späth* und *H. Schmid*[4] aufgeklärt wurde.

Die zweite Substanz, farblose Nadeln aus Essigester-Diisopropyläther, welche einen Schmp. von 160 bis 161° (korr.) aufwies, war ebenfalls in der Wurzel von Heracleum sphondylium von *E. Späth* und *A. F. J. Simon*[5] aufgefunden worden. Es handelt sich um das *Sphondylin*, wie durch Mischschmelzpunktsprobe, Papierchromatogramm und die Analysenzahlen, welche die Formel $C_{12}H_8O_4$ ergaben, bewiesen werden konnte. Die letztgenannten Autoren stellten die Molekularformel, den Laktoncharakter der Verbindung, die Anwesenheit einer Methoxylgruppe und die eines Furanringes im Molekül fest, konnten jedoch die Strukturaufklärung aus Substanzmangel nicht durchführen.

Wir sind mit der Konstitutionsermittlung des Sphondylins beschäftigt und hoffen, auch über das Vorkommen weiterer Cumarine in der Bibernellwurzel, welches wir auf Grund der Ergebnisse der Papierchromatographie anderer Teile des Extrakts für wahrscheinlich halten, berichten zu können.

[3] *K. Riedl* und *L. Neugebauer*, Mh. Chem. **83**, 1083 (1952).
[4] *E. Späth* und *H. Schmid*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 595 (1941).
[5] *E. Späth* und *A. F. J. Simon*, Mh. Chem. **67**, 344 (1936).

Erratum.

In der kurzen Mitteilung „Nachtrag zu unserer Arbeit: Über das angebliche β-(2-Chinolyl)-äthylamin von *R. Hupe* und *A. Schrammer*" [Mh. Chem. **83**, 1491 (1952)] von *K. Eiter* und *E. Mrazek* soll es auf S. 1491 in der dritten Textzeile anstatt „des Chinolyl-2-acetaldehyds" richtig „des Chinolyl-2-acetaldehyd-oxims" heißen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite.

Seite

Konopik, N., J. Derkosch und **E. Berger.** Das Uviol-Absorptionsspektrum von Natriumchlorit in Wasser. (Kurze Mitt.) 214

Kordesch, K. und **F. Martinola.** Über die galvanische Kette: O_2 (an Kohle)/KOH/Zn 39

Nowotny, H. und **H. Schachner.** Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium-Zinn und Zirkonium-Blei 169

Nowotny, H., H. Schachner, R. Kieffer und **F. Benesovsky.** Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal-Silizium 1

Schauenstein, E. und **O. Gold.** UV-spektrographische Studien über die Bindung zwischen Eiweißkörpern und höher ungesättigten Fettsäuren. (Kurze Mitt.) 209

Schenk, P. W. Schlußwort zu meiner Entgegnung zu der Arbeit von E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank: Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums 205

Skrabal, A. Zur Theorie der Halogenatbildung 102

Torkar, K. und **H. Zitter.** Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Stoffen mit kleiner Wärmeleitzahl 13

Voetter, H. und **H. Tschamler.** Die Molekülspektren gesättigter Sechserringe 134

Wirth, H. Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge 156

Organische Chemie und Biochemie.

Ammerer, L. und **A. Zinke.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LXII. Mitt.: Über Dinaphthoperylene 25

Beyreder, J. und **H. Rettenbacher-Däubner.** Die Trennung verschiedener Gallensäuren mittels Papierchromatographie 99

Galinovsky, F. und **E. Jarisch.** Die Konstitution des Aphyllins 199

Galinovsky, F., E. Kerschbaum und **H. Janisch.** Enolhalogenide des Testosterons 193

Klamann, D. Über den Austausch von Hydroxyl gegen Chlor bei Einwirkung von Sulfochloriden 54

Klamann, D. und **G. Hofbauer.** Die Reaktionsweise von Sulfamiden bei der Spaltung mit Säuren 62

Pailer, M. und **Editha Kuhn.** Synthese von Cyaninfarbstoffen 85

Petuely, F. und **U. Künßberg.** Zur spezifischen Basenwirkung bei der Epimerisation der Zucker 116

Prey, V., E. Waldmann, W. Krzandalsky und **H. Swoboda.** Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. (VI. Mitt.) 93

Seelich, F., E. Schauenstein und **M. Hochenegger.** UV-Spektrographische Untersuchungen über die Hemmung der Fibrinbildung durch Hexamethylenglykol 77

Wessely, F. und **J. Kotlan.** Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole II 124

Wessely, F., H. Kuhn und **R. Daxner.** Über das Laserpitin. (II. Mitt.) 32

Wessely, F. und **L. Neugebauer.** Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von Pimpinella saxifraga. III. (Kurze Mitt.) 217

Zinke, A. und **K. Holzer.** Über die Bitterstoffe der Zichorie (Cichorium intybus L.). I. Kurze Mitt.: Lactucin und Lactucopikrin 212

Soeben erschien:

Nichtmetallische anorganische Überzüge

Von

Willi Machu

Dipl.-Ing., Dr. techn. habil., Professor an der Universität Fouad I., Cairo, Ägypten

Mit 153 Textabbildungen. XII, 404 Seiten. Lex.-8°. 1952

Ganzleinen S 285.—, DM 57.—, $ 13.50, sfr. 59.—

Die nichtmetallischen anorganischen Überzüge auf Metallen besitzen sowohl für Zwecke des Korrosionsschutzes als auch der Verschönerung von Metallgegenständen eine große neue Bedeutung. Im vorliegenden Buche sind erstmalig praktisch sämtliche technisch bedeutsamen Überzugsverfahren für alle technisch verwendeten Metalle und Legierungen nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammengefaßt und damit ein sowohl für den Wissenschaftler als auch Techniker sehr wertvoller Ratgeber geschaffen worden. Im einzelnen werden die elektrolytischen und chemischen Oxydationsverfahren für Aluminium, Magnesium und deren Legierungen, die Metallfärbungen für alle Metalle, alle Phosphatierungs- und Emaillierungsverfahren, aber auch seltener verwendete Oberflächenveredlungsverfahren, wie Überzüge auf Zink, Zinn, Kupfer, Silber, Gold, ferner Überzüge aus Silicaten, Graphit, Schwefel, Selen usw. eingehend behandelt.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Zechmeister

Pasadena, Calif., USA.

Soeben erschien:

Band IX

Mit 20 Abbildungen im Text. XI, 535 Seiten. 1952

S 395.—, DM 79.—, $ 18.80, sfr. 81.—

Ganzleinen S 412.50, DM 82.50, $ 19.60, sfr. 84.50

Inhaltsverzeichnis: **Inhoffen, H. H.** und **H. Siemer.** Synthetische Chemie der Carotinoide. — **Baxter, J. G.** Synthesis and Properties of Vitamin A and Some Related Compounds. — **Meunier, P.** Les Antivitamines. — **Stoll, A.** Recent Investigations on Ergot Alkaloids. — **Tomita, M.** Die Alkaloide der Menispermaceae-Pflanzen. — **Dean, F. M.** Naturally Occurring Coumarins. — **Borsook, H.** The Biosynthesis of Proteins and Peptides, Including Isotopic Tracer Studies. — **Kalckar, H. M.** The Enzymes of Nucleoside Metabolism. — **McNutt, W. S.** Nucleosides and Nucleotides as Growth Substances for Microorganisms. — **Campbell, D. H.** and **N. Bulman.** Some Current Concepts of the Chemical Nature of Antigens and Anibodies.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria